



**INSTITUTO LATINO AMERICANO DE TECNOLOGIA,
INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO (ILATIT)**

ENGENHARIA DE ENERGIA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO COM NaOH DE ÓLEO RESIDUAL DE
FRITURA DA COLETA SELETIVA DE FOZ DO IGUAÇU/PR**

Glenda Rodrigues de Sousa Gaio

Foz do Iguaçu

2019

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO COM NaOH DE ÓLEO RESIDUAL DE
FRITURA DA COLETA SELETIVA DE FOZ DO IGUAÇU/PR**

Glenda Rodrigues de Sousa Gaio

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território (ILATIT) da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Engenharia de Energia.

Orientadora: Prof. Dra. Andreia Cristina Furtado

Foz do Iguaçu

2019

GLEND A RODRIGUES DE SOUSA GAIO

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO COM NaOH DE ÓLEO RESIDUAL DE
FRITURA DA COLETA SELETIVA DE FOZ DO IGUAÇU/PR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território (ILATIT) da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Engenharia de Energia.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dra. Andreia Cristina Furtado
UNILA - ILATIT

Prof. Dra. Karine Zanella
UNILA - ILATIT

Prof. Dr. Ricardo Morel Hartmann
UNILA - ILATIT

Foz do Iguaçu, 18 de dezembro de 2019.

TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): Glenda Rodrigues de Sousa Gaio

Curso: Engenharia de Energia

Tipo de Documento

- | | |
|------------------------|---|
| (X) graduação | (.....) artigo |
| (.....) especialização | (X) trabalho de conclusão de curso |
| (.....) mestrado | (.....) monografia |
| (.....) doutorado | (.....) dissertação |
| | (.....) tese |
| | (.....) CD/DVD – obras audiovisuais |
| | (.....) _____ |

Título do trabalho acadêmico: Produção de biodiesel etílico com NaOH de óleo residual de fritura da coleta seletiva de Foz do Iguaçu/PR.

Nome do orientador(a): Prof. Dra. Andreia Cristina Furtado

Data da Defesa: 18/12/2019

Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública Creative Commons Licença 3.0 Unported.

Foz do Iguaçu, 18 de dezembro de 2019.

Assinatura do Responsável

Dedico este trabalho a Deus e a minha família!

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por todas as oportunidades e conquistas que vivi nesse período em Foz do Iguaçu e na Unila. Agradeço às minhas amadas mãe e avó, respectivamente Elaine e Vicência, pela minha criação e pelo apoio e compreensão durante a graduação. Ao meu esposo e companheiro Gionei, pelo imensurável auxílio durante essa trajetória acadêmica. E a todos os amigos e colegas que fiz nesse curso, como Júlio, Norah, Miguel, Yasmine, Gabriel e Giulia, pelo suporte que me deram até aqui. Estendo meus agradecimentos também a todos os meus familiares, meu irmão Wesley, meus sogros, tios, primos, colegas de curso e de outros cursos, que de forma direta ou indireta contribuíram para essa realização.

Em especial, agradeço ao Edione, um antigo colega de trabalho, o primeiro que me ajudou a vir para essa cidade, me ajudando a comprar a passagem. Agradeço a eterna “turma do bairro”, Géssyca, Samuel, Ademir, Gustavo, Maria Luíza, Daniela, Jannie e Carla, por todos os momentos de lazer compartilhados. Às minhas clientes pela paciência e compreensão nesses últimos semestres, em especial a Beatriz, “Bia, ainda vou cortar seu cabelo esse ano amiga!”. Agradeço aos meus vizinhos, minha segunda família, que nos adotou (eu e meu esposo) com muito carinho, Verá, Guilherme, Yakine, Jean e João. E não menos importante, agradeço a todos os meus amigos de Brasília, minha cidade natal, por todo carinho, compreensão e companheirismo que a distância não afetou, em especial agradeço a Sandra, Kênya e Hugo, meus padrinhos queridos.

Agradeço, especialmente, a professora Andreia, não só pela orientação neste trabalho, mas acima de tudo pela sua paciência e apoio em horas difíceis, e por ser uma mulher incrível e inspiradora. Agradeço aos técnicos dos laboratórios da Unila, em especial a Paula, o Eleandro e o Luciano, pelo suporte nas análises. Aos meus professores de iniciação científica que com maestria e dedicação me ensinaram muito durante meu percurso acadêmico, Davi, Manuel e Hernán. E a todos os profissionais da Unila que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação, meu muito obrigada! E por fim, agradeço aos professores da banca pela atenção e orientação.

Todas as vitórias ocultam uma abdicação.
Simone de Beauvoir

GAIO, Glenda Rodrigues de Sousa. **Produção de biodiesel etílico com NaOH de óleo residual de fritura da coleta seletiva de Foz do Iguaçu/PR**. 2019. 76. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Engenharia de Energia – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2019.

RESUMO

A obtenção sustentável de energia requer, entre outras coisas, que haja uma significativa diminuição da emissão de poluentes, bem como importantes mudanças na sociedade industrial como um todo, gerando modificações nas suas tecnologias e formas de produção. No setor de transportes, os derivados de petróleo tem sido uma das maiores fontes de poluição. Existe uma tendência atual de crescimento da demanda de diesel no Brasil, mas o biodiesel se mostra uma alternativa viável e com menores impactos ambientais, cujo consumo vem aumentando nos últimos anos devido ao seu acréscimo obrigatório no diesel comercial. Neste trabalho foi analisada a viabilidade técnica da produção de biodiesel por transesterificação etílica com catálise básica homogênea de hidróxido de sódio (NaOH), a partir do óleo residual de fritura recolhido pela coleta seletiva de Foz do Iguaçu/PR, visando minimizar impactos ambientais e reduzir, futuramente, os gastos do município com diesel. No óleo residual de fritura (ORF) e no biodiesel obtido foram analisados os seguintes parâmetros: percentual de ácidos graxos livres (AGL%); índice de acidez (IA); massa específica (ρ) a 20 °C; e viscosidade cinemática (ν) a 40 °C. Foram feitas também análises de Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG). Encontrou-se para o ORF os seguintes valores médios: AGL% de 0,52; ρ de 912,53 kg/m³; e ν de 34,25 mm²/s. As análises TGA e DTG indicaram certa homogeneidade no óleo coletado e semelhança com o óleo de soja. Essas características se dão devido à baixa degradação do ORF, e devem se manter aproximadamente iguais, pois o foco da coleta seletiva em Foz do Iguaçu é recolher os resíduos residenciais. O rendimento médio das reações de transesterificação etílica com NaOH foi de 87,87%. Posteriormente, encontrou-se para o biodiesel os seguintes valores médios: IA de 0,21 mgKOH/g; ρ de 851,83 kg/m³; e ν de 5,1 mm²/s. As análises TGA e DTG indicaram possível conversão total dos triglicerídeos do ORF em ésteres etílicos. A partir dessas análises foi possível perceber o potencial energético que o ORF coletado possui para a produção do biodiesel etílico com NaOH, pois o combustível obtido possui as especificações analisadas dentro das recomendações da ANP vigentes. Ao final do trabalho foi proposto um processo, baseado na síntese realizada no laboratório, para produção de biodiesel na cooperativa.

Palavras-chave: Biocombustível. Biodiesel etílico. Catálise básica com NaOH. Óleo residual de fritura. Coleta Seletiva.

GAIO, Glenda Rodrigues de Sousa. **Production of ethyl biodiesel with waste oil frying et NaOH from collected selective in Foz do Iguaçu / PR.** 2019. 76. Graduate Course in Energy Engineering - Federal University of Latin American Integration, Foz do Iguaçu, 2019.

ABSTRACT

Sustainable energy generation requires, among other things, that there is a significant reduction in pollutant emissions, as well as important changes in the industrial society as a whole, leading to changes in its technologies and production forms. In the transportation sector, oil products have been one of the major sources of pollution. There is a current trend of growing demand for diesel in Brazil, but biodiesel proves to be a viable alternative with lower environmental impacts, whose consumption has been increasing in recent years due to its mandatory increase in commercial diesel. In this work we analyzed the technical feasibility of biodiesel production by ethyl transesterification with homogeneous basic sodium hydroxide (NaOH) catalysis, from the residual frying oil collected by the selective collection of Foz do Iguaçu / PR, aiming to minimize environmental impacts and reduce, in the future, the municipality's expenses with diesel. In the frying residual oil (ORF) and biodiesel obtained the following parameters were analyzed: percentage of free fatty acids (FFA%); acidity index (AI); specific mass (ρ) at 20 °C; and kinematic viscosity (ν) at 40 °C. Thermogravimetry (TGA) and Derived Thermogravimetry (DTG) analyzes were also performed. The following mean values were found for ORF: AGL% 0.52; ρ of 912.53 kg/m³; and ν 34.25 mm²/s. TGA and DTG analyzes indicated some homogeneity in the collected oil and similarity with soybean oil. These characteristics are due to the low degradation of the ORF, and should remain approximately equal, since the focus of selective collection in Foz do Iguaçu is to collect the residues residential. The average yield of ethyl transesterification reactions with NaOH was 87.87%. Subsequently, the following mean values were found for biodiesel: AI of 0.21 mgKOH/g; ρ of 851.83 kg/m³; and ν of 5.1 mm²/s. TGA and DTG analysis indicated possible total conversion of ORF triglycerides to ethyl esters. From these analyzes it was possible to realize the energy potential that the collected ORF has for the production of ethyl biodiesel with NaOH, because the fuel obtained has the specifications analyzed within the recommendations of the current ANP. At the end of the work a process was proposed, based on the synthesis performed in the laboratory, for biodiesel production in the cooperative.

Key words: Biofuel. Ethyl biodiesel. Basic catalysis with NaOH. Frying waste oil. Selective collect.

GAIO, Glenda Rodrigues de Sousa. **Producción de biodiesel etílico con NaOH de aceite residual de la recogida selectiva en Foz do Iguaçu / PR.** 2019. 76. Trabajo de graduación en Ingeniería Energética - Universidad Federal de Integración Latinoamericana, Foz do Iguaçu, 2019.

RESUMEN

La generación de energía sostenible requiere, entre otras cosas, que haya una reducción significativa en las emisiones de contaminantes, así como cambios importantes en la sociedad industrial en su conjunto, que conduzcan a cambios en sus tecnologías y formas de producción. En el sector del transporte, los productos petroleros han sido una de las principales fuentes de contaminación. Existe una tendencia actual de demanda creciente de diesel en Brasil, pero el biodiesel demuestra ser una alternativa viable con menores impactos ambientales, cuyo consumo ha aumentado en los últimos años debido a su aumento obligatorio en el diesel comercial. En este trabajo analizamos la viabilidad técnica de la producción de biodiesel por transesterificación de etilo con catálisis de hidróxido de sodio básico homogéneo (NaOH), del aceite de fritura residual recogido por la recolección selectiva de Foz do Iguaçu / PR, con el objetivo de minimizar los impactos ambientales y reducir, en el futuro, los gastos del municipio con diesel. En el aceite residual de fritura (ORF) y el biodiesel obtenido se analizaron los siguientes parámetros: porcentaje de ácidos grasos libres (AGL%); índice de acidez (IA); masa específica (ρ) a 20 °C; y viscosidad cinemática (ν) a 40 °C. También se realizaron análisis de termogravimetría (TGA) y termogravimetría derivada (DTG). Se encontraron los siguientes valores medios para ORF: AGL% 0.52; ρ de 912.53 kg/m³; y ν 34.25 mm²/s. Los análisis TGA y DTG indicaron cierta homogeneidad en el aceite recogido y similitud con el aceite de soja. Estas características se deben a la baja degradación del ORF y deben permanecer aproximadamente iguales, ya que el enfoque de la recolección selectiva en Foz do Iguaçu es recolectar los residuos residenciales. El rendimiento medio de las reacciones de transesterificación de etilo con NaOH fue del 87,87%. Posteriormente, se encontraron los siguientes valores medios para biodiesel: IA de 0.21 mgKOH/g; ρ de 851.83 kg/m³; y ν de 5.1 mm²/s. Los análisis TGA y DTG indicaron la posible conversión total de triglicéridos ORF en ésteres etílicos. A partir de estos análisis, fue posible darse cuenta del potencial energético que tiene el ORF recolectado para la producción de biodiésel de etilo con NaOH, porque el combustible obtenido tiene las especificaciones analizadas dentro de las recomendaciones del ANP actual. Al final del trabajo se propuso un proceso, basado en la síntesis realizada en el laboratorio, para la producción de biodiesel en la cooperativa.

Palabras clave: Biocombustible. Biodiésel etílico. Catálisis básica con NaOH. Aceite usado. Colecta selectiva.

LISTA DE DIAGRAMAS

Diagrama 1 - Processo de Produção de Biodiesel Etílico de Óleo Residual de Fritura.....	58
--	-----------

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 - Bombonas de armazenamento de óleo do centro de triagem do Morumbi.....	35
Fotografia 2 - Pré-tratamento do ORF coletado.....	35
Fotografia 3 - Coletas e armazenamento do ORF.....	36
Fotografia 4 - Determinação da massa específica.....	37
Fotografia 5 - Viscosímetro Brookfield - DV3T Extra Rheometer / thermosel	38
Fotografia 6 - Titulação do ORF.....	39
Fotografia 7 - Analisador termogravimétrico da Perkin Elmer - STA 8000.....	40
Fotografia 8 – Preaquecimento (A) e a reação de transesterificação (B).....	43
Fotografia 9 - Processo de decantação e lavagem.....	44
Fotografia 10 - Coleta 3 não separada	47
Fotografia 11 - Biodiesel obtido BE _{NaOH}	52
Fotografia 12 - Glicerol armazenado	53
Fotografia 13 - Formação de emulsão	54

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Consumo Final de Biodiesel	22
Gráfico 2 - Emissões de CO2 fóssil	26
Gráfico 3 - Emissão de NOx por categoria de veículos	27

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Evolução do percentual de adição de biodiesel ao diesel	22
Figura 2 - Localização dos centros de triagem da COAAFI	23
Figura 3 - Abrangência da coleta seletiva até novembro de 2019.....	24
Figura 4 - Etapas da reação de transesterificação dos triglicerídeos com etanol	29
Figura 5 - Matérias primas para a produção de biodiesel no Brasil	30
Figura 6 - Análise TGA/DTG do ORF	50
Figura 7 - Análises TGA/DGA do BE _{NaOH}	56

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Característica do biodiesel e o desempenho do motor.....	32
Quadro 2 - Principais materiais utilizados	33
Quadro 3 - Equipamentos utilizados na síntese e lavagem do biodiesel.....	34
Quadro 4 - Reagentes utilizados	34
Quadro 5 - Especificações do BE _{NaOH} de ORF da COAAFI.....	57
Quadro 6 - Especificação do biodiesel no Brasil.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Consumo Final de Biodiesel	21
Tabela 2 - Valores de referência para a reação de transesterificação	42
Tabela 3 - Divisão das coletas em amostras reagidas.....	46
Tabela 4 - Teor de ácidos graxos livres (AGL%) do ORF	48
Tabela 5 - Massa específica do ORF a 20 °C	49
Tabela 6 - Viscosidade Cinemática a 40 °C	49
Tabela 7 - Rendimento mássico percentual por coleta.....	52
Tabela 8 - Determinação do índice de acidez (IA) do BE _{NaOH}	54
Tabela 9 - Massa específica do BE _{NaOH} a 20 °C	55
Tabela 10 - Viscosidade cinemática do BE _{NaOH} a 40 °C.....	55
Tabela 11 - Teor de ácidos graxos livres (AGL%) do ORF.....	70
Tabela 12 - Massa específica do ORF a 20 °C	70
Tabela 13 - Viscosidade Cinemática a 40 °C	70
Tabela 14 - Determinação do índice de acidez do BE _{NaOH}	71
Tabela 15 - Massa específica do BE _{NaOH} a 20 °C	71
Tabela 16 - Viscosidade cinemática do BE _{NaOH} a 40 °C	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGR% - Percentual de Ácidos Graxos Livres.

ANTT - Agência Nacional de Transportes Terrestres.

ASTM - American Society for Testing and Materials.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

B% - Percentual de biodiesel no diesel comercial.

B100 - Biodiesel puro.

BE_{NaOH} - Biodiesel Etílico com Hidróxido de Sódio.

CGS - Unidade internacional de engenharia.

CH₄ - Metano.

COAAFI - Cooperativa dos Agentes Ambientais de Foz do Iguaçu.

CO₂ - Dióxido de carbono.

CO - Monóxido de carbono.

cP - Centipoise.

DTG - Análise Térmica Diferencial.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética.

EPC's - Equipamentos de Proteção Coletiva.

GEE - Gases de Efeito Estufa.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.

IA - Índice de acidez.

KOH - Hidróxido de potássio.

L - Litros.

MME - Ministério de Minas e Energia.

MP's - Materiais particulados.

NaOH - Hidróxido de sódio (Soda Caustica).

NO_x - Óxidos de nitrogênio.

ORF - Óleo residual de fritura.

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel.

PR - Estado Paraná no Brasil.

RPM - Rotações Por Minuto.

S - Enxofre.

TGA - Análise Termogravimétrica.

UNILA - Universidade Federal da Integração Latino-Americana.

ν - Densidade.

ρ - Massa específica.

pag. - Página.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	23
1.2 OBJETIVOS	25
1.2.1 Objetivos Específicos	25
2 DESENVOLVIMENTO	26
2.1 A INSTITUCIONALIZAÇÃO DO BIODIESEL NO BRASIL	26
2.2 SÍNTESE DO BIODIESEL	28
2.3 MATÉRIA-PRIMA.....	30
2.4 PURIFICAÇÃO E ESPECIFICAÇÕES	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E REAGENTES	33
3.2 COLETA, PRÉ-TRATAMENTO E ARMAZENAMENTO.....	34
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO ORF E DO BE _{NaOH} OBTIDO	36
3.3.1 Massa específica a 20 °C	36
3.3.2 Viscosidade cinemática a 40 °C	37
3.3.3 Percentual de Ácidos Graxos Livres (AGL%) do ORF	38
3.3.4 Índice de acidez (IA) do biodiesel.....	39
3.3.5 Análises Termogravimétricas (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	40
3.4 DETERMINAÇÃO MÁSSICA DOS REAGENTES	40
3.4 PROCEDIMENTO PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1 COLETA E PRÉ-TRATAMENTO	46
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ORF	47
4.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	50
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL OBTIDO	54
5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	60
REFERÊNCIAS	62
APÊNDICES.....	67
APÊNDICE A – Aspectos observados durante as reações	68
APÊNDICE B – Detalhamento da caracterização do ORF.....	70
APÊNDICE C – Detalhamento da caracterização do BE _{NaOH}	71

ANEXOS	72
ANEXO A – Folheto Informativo da COAAFI.....	73
ANEXO B – Especificações da ANP	74

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento gerado pela humanidade nos últimos 250 anos, nos setores da indústria, transportes, agricultura, pecuária e fármacos por exemplo, nos permitiu diversos ganhos na qualidade e expectativa de vida, porém vem alterando significativamente o equilíbrio do planeta. Devido a fatores como o crescimento populacional, a possível indisponibilidade de combustíveis fósseis e o agravamento das mudanças climáticas, a escassez de energia pode estar entre os principais problemas que a humanidade enfrentará nas próximas décadas (SOUZA, 2018). A obtenção sustentável de energia requer, entre outras coisas, que haja uma significativa diminuição da emissão de poluentes, bem como importantes mudanças na sociedade industrial como um todo, gerando modificações nas suas tecnologias e formas de produção (LIRA et al., 2013; SOUZA, 2018).

Uma alternativa promissora aos combustíveis derivados de petróleo, está nos biocombustíveis, como o biodiesel. A muitos anos se estuda a melhoria das características dos óleos vegetais para a produção de energia, principalmente energia mecânica em motores. O próprio Rudolph Diesel (1858-1913), criador do motor diesel, afirmou que seu motor poderia ser alimentado com óleos vegetais e que esse modo de emprego do motor poderia, num dado tempo, adquirir uma grande importância socioeconômica para os países que produzissem a matéria-prima (KNOTHE, et al., 2006).

Desde a instituição do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) em 2005 até o final de 2018, já foram produzidos mais de 34,7 bilhões de litros deste biocombustível. Atualmente o Brasil é o segundo maior produtor e consumidor de biodiesel no mundo, atrás apenas dos EUA (BRASIL, 2019). Na Tabela 1 e no Gráfico 1 a seguir, é possível ver a tendência de crescimento desse consumo no país, que acompanha o consumo de diesel visto que houve uma progressão gradativa na mistura diesel/biodiesel nos últimos quatorze anos.

Tabela 1 - Consumo Final de Biodiesel

Em 10 ³ m ³													
2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
1	69	406	1.167	1.608	2.386	2.547	2.754	2.885	3.391	3.946	3.794	4.250	5.383

Fonte: Adaptado de EPE, 2019, p.23.

Gráfico 1 - Consumo Final de Biodiesel

Fonte: Adaptado de EPE, 2019, p.23.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) autorizou, a partir de setembro de 2019, mais um aumento de 1% na mistura do biodiesel no diesel. A mistura B15 já está autorizada, sendo 11% o percentual mínimo obrigatório (ANP, 2019). Segundo o Ministério de Minas e Energia o acréscimo no percentual obrigatório seguirá a progressão esquematizada na Figura 1, até 15% em 2023 (BRASIL, 2019).

Figura 1 - Evolução do percentual de adição de biodiesel ao diesel

Fonte: Adaptado de Brasil, 2019, p.38.

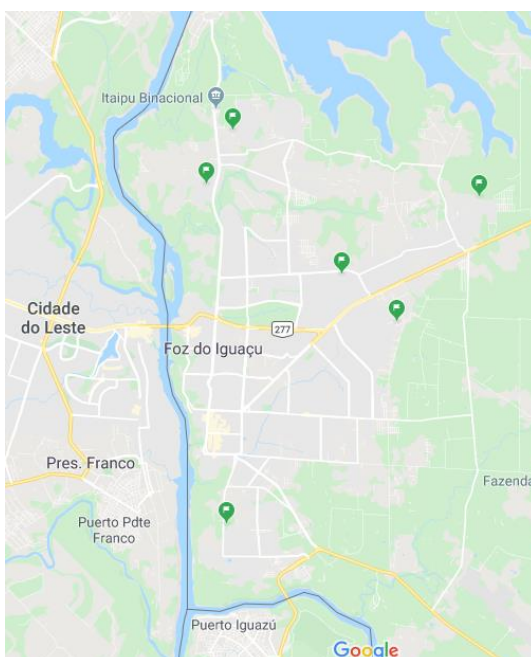
A produção mundial de biodiesel é feita majoritariamente por transesterificação metílica com catálise básica a partir de óleos vegetais de alta qualidade (DIB, 2010; SANLI et al., 2018). Nesse contexto, o uso de óleos residuais de fritura (ORF) como matéria-prima, com etanol e soda cáustica como reagentes principais (por serem abundantes, baratos e com menor impacto ambiental no país) têm um grande potencial para reduzir o custo do biodiesel (B100 ou B%), e minimizar os problemas ambientais que o ORF e o consumo de diesel podem causar.

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Foz do Iguaçu é um município brasileiro localizado no oeste do estado do Paraná, na região de fronteira com a Argentina e Paraguai, com população estimada de 258.532 habitantes, com uma área de 618,352 km², e que possui cerca de 78.505 (99,17%) domicílios urbanos (IBGE, 2019). Através do Programa de Gestão Integrada de Resíduos da Secretaria Municipal do Meio Ambiente, em maio de 2018, iniciou-se a implementação gradativa da coleta seletiva na cidade, realizada pela Cooperativa dos Agentes Ambientais de Foz do Iguaçu (COAAFI). No ANEXO A – Folheto Informativo da COAAFI é possível visualizar o folheto divulgado para a população informando os materiais coletados pela cooperativa, que são: papel, plásticos, vidro, metais, e óleo de cozinha usado.

Os materiais coletados são divididos entre 6 centros de triagem espalhados pela cidade, localizados nos seguintes endereços: Jardim Europa, Rua Pavão 244; Porto Meira, Rua Turquesa 229; Três Lagoas, Avenida Otávio Ferreira Vaz, s/n; Porto Belo, Rua Ângela Aparecida de Andrade 271, anexo ao aterro sanitário; Vila C, Rua Ouro Preto 12; e Jardim das Palmeiras, final da rua Iacanga, s/n. Na Figura 2 é possível ver a localização desses centros na cidade. Atualmente, devido a reformas que estão acontecendo em alguns galpões, no endereço do Morumbi estão, além da equipe da região, as equipes da Vila C e Porto Belo (FOZ DO IGUAÇU, 2019).

Figura 2 - Localização dos centros de triagem da COAAFI



Fonte: GOOGLE MAPS, 2019.

energético disponível na cidade, e pretendendo futuramente auxiliar na autonomia da COAAFI e reduzir os gastos do município com diesel, este trabalho apresentará a seguir o estudo da produção de biodiesel de ORF recolhido pela coleta seletiva, usando reagentes de baixo custo e de fácil acesso externo às indústrias e instituições de ensino.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral analisar a viabilidade técnica da produção de biodiesel por transesterificação etílica com catálise básica homogênea (NaOH), a partir do óleo residual de fritura recolhido pela coleta seletiva de Foz do Iguaçu/PR, visando a minimização de impactos ambientais e a redução futura dos gastos do município com diesel.

1.2.1 Objetivos Específicos

- Revisar a literatura sobre a obtenção de biodiesel, em especial a partir de óleo residual de fritura (ORF) com catálise homogênea;
- Recolher amostras da matéria-prima em centros de triagem da coleta seletiva de Foz do Iguaçu/PR;
- Realizar o pré-tratamento e caracterização físico/química do óleo residual;
- Sintetizar o biodiesel e tratá-lo após a reação;
- Analisar e avaliar se o biodiesel etílico com NaOH (BE_{NaOH}) obtido atende às principais especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

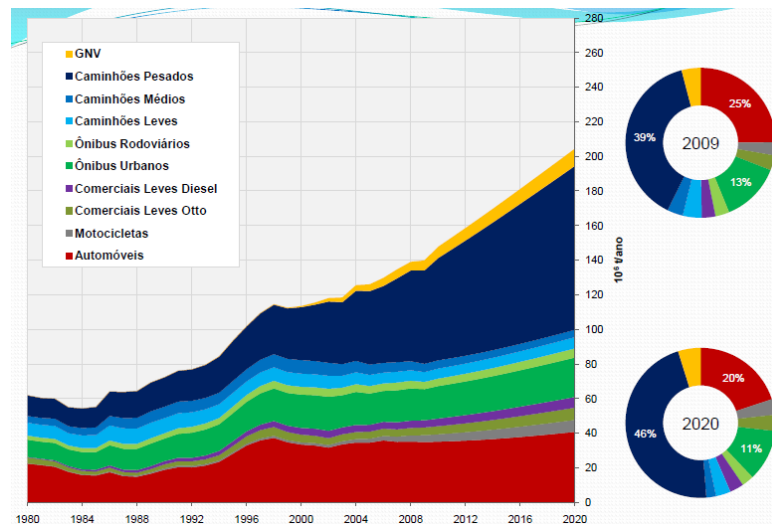
2 DESENVOLVIMENTO

2.1 A INSTITUCIONALIZAÇÃO DO BIODIESEL NO BRASIL

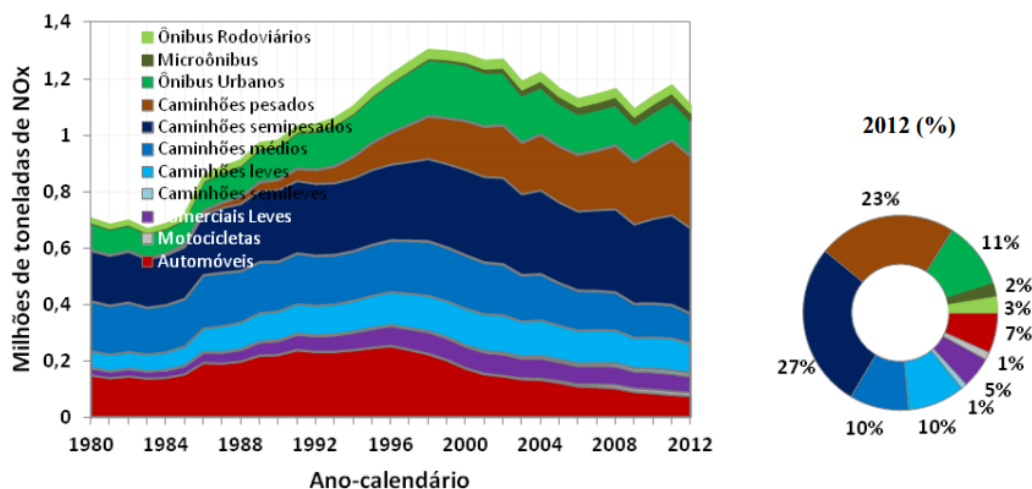
Segundo o ministro do Meio Ambiente no II Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários as vendas de veículos do ciclo Diesel novos, de 2011 a 2020, tem taxa estimada de crescimento anual de: 5,0% para caminhões; 2,2% para veículos comerciais leves; e 1,7% para ônibus (ANTT, 2013). Esses novos carros, aliados às frotas antigas de veículos, podem aumentar a emissão de poluentes como, enxofre (S), metano (CH₄), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), materiais particulados (MP's) e o dióxido de carbono (CO₂) fóssil (BRASIL, 2011).

O Gráfico 2 a seguir mostra a estimativa de progressão anual de emissão de CO₂ fóssil em 10⁴ toneladas por ano-calendário, onde também é possível observar o aumento da frota de veículos a diesel, que vai desde caminhões pesados até comerciais leves, em comparação com outras categorias. Seguindo essa mesma classificação, a ANTT também estimou a emissão do NO_x até 2012, como apresentado no Gráfico 3. A partir dessas imagens é possível dimensionar as emissões de poluentes de distintas categorias, e observar que as emissões de veículos a diesel superam as de veículos de outros combustíveis.

Gráfico 2 - Emissões de CO₂ fóssil



Fonte: BRASIL, 2011, p.16.

Gráfico 3 - Emissão de NOx por categoria de veículos

Fonte: ANTT, 2013, p. 58.

Os biocombustíveis, como o biodiesel, são uma alternativa promissora que minimiza as emissões de poluentes e os impactos ambientais dos combustíveis derivados de petróleo, como o diesel. Pouco depois do desenvolvimento do motor diesel (1893), o interesse e os estudos em combustíveis a base de óleos vegetais continuaram crescendo no mundo todo, principalmente durante a segunda guerra na década de 40 e durante a crise energética, entre 1970 e 1980 (KNOTHE, et al., 2006).

No Brasil, os estudos do potencial dos óleos vegetais também acompanharam os eventos citados e culminaram em programas socioeconômicos de incentivo à produção de biodiesel como o Pró-óleo (Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos) criado pelo Conselho Nacional de Energia em 1975 e Pró biodiesel (Programa Brasileiro de Biodiesel) de outubro de 2002 (SILVA, 2011). Até chegarmos ao Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB), regulamentado pela Lei nº- 11.097, de janeiro de 2005, e a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) instituído pela Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017, que estão em desenvolvimento atualmente.

De acordo com a definição técnica da Lei nº 11.097, de 2005, o biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia” (BRASIL, 2005). Sendo assim um similar químico com potencial para substituir em parte ou completamente os combustíveis derivados de petróleo.

É possível perceber que o biodiesel possui diversas vantagens em relação ao diesel, como por exemplo: redução da emissão de poluente, principalmente S, aromáticos, MP's e CO₂; baixa toxicidade, é biodegradável; não é inflamável, ponto de fulgor próximo a 130 °C (266 °F); baixa viscosidade e densidade, apresenta boa lubricidade e fluidez; entre outras propriedades desejáveis ao diesel (CHRISTOFF, 2006; DIB, 2010; SILVA, 2011).

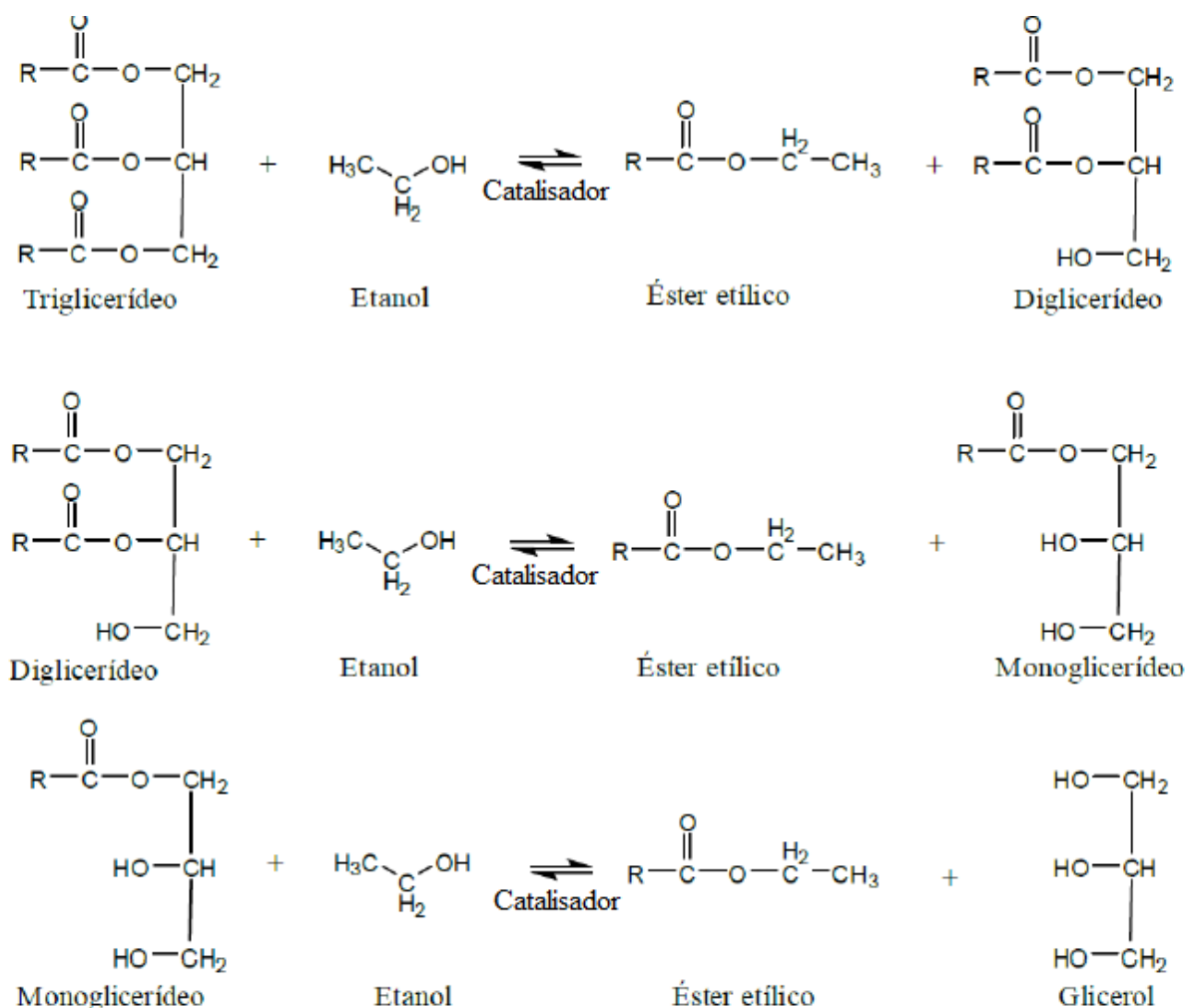
No entanto, o biodiesel possui algumas desvantagens também, tais como: maior potencial de desgaste do motor a longo prazo; e a emissão de NO_x, que é inerente a combustão em altas temperaturas (ALVES; PACHECO, 2014; CHRISTOFF, 2006; LEWANDOSKI, 2017). As propriedades que podem ser prejudiciais aos motores são drasticamente reduzidas com a adaptação do biocombustível aos padrões de qualidade nacionais e internacionais, e esses padrões são baseados em vários testes e estudos frequentemente atualizados (DIB, 2010; FILHO, 2014; SALTARIN, 2013).

Em agosto de 2019, uma nova resolução da ANP, alterando a de nº 45, de 25/08/2014, aprimora a estabilidade à oxidação do biodiesel, aumentando o parâmetro de 8 horas para 12 horas de estabilidade na mistura final com o diesel, visando atingir 20 horas em um futuro próximo (ANP, 2019). Essa alteração busca aumentar a vida útil da mistura diesel/biodiesel em todas as suas etapas de comercialização. Essas e outras adaptações podem ampliar, consideravelmente, os custos de produção do biodiesel, por isso faz-se necessário a ampliação dos estudos técnicos e econômicos na obtenção desse biocombustível.

2.2 SÍNTESE DO BIODIESEL

O processo mais utilizado atualmente para obtenção do biodiesel é a transesterificação de óleo vegetal ou gordura animal, feita na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos, sendo esses homogêneos ou heterogêneos, utilizando um álcool de cadeia curta, como metanol, etanol, propanol ou butanol (SALTARIN, 2013). Na interação do catalisador com o álcool, ocorre um processo de substituição acílica nucleofílica, onde as moléculas de triglicérides são convertidas em ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol bruto (ZOREL, 2019).

A Figura 4 ilustra a reação de transesterificação etílica na presença de um catalisador que ocorre em três etapas reversíveis e consecutivas. A razão estequiométrica da reação é de 3:1 (álcool : triglicerídeo), mais a irreversibilidade requer álcool em excesso.

Figura 4 - Etapas da reação de transesterificação dos triglicerídeos com etanol

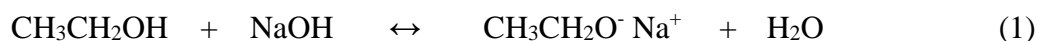
Fonte: Adaptado de ALVES; PACHECO 2014, p. 12.

Os catalisadores alcalinos mais empregados, devido à maior disponibilidade e baixo custo, são: o hidróxido de potássio (KOH); e o hidróxido de sódio (NaOH) (SILVA, 2011). Esse último tem livre comércio com alto teor de pureza no país, o que facilita seu acesso externo a indústrias e instituições de ensino. A corrosividade, condições reacionais, custo e disponibilidade devem ser considerados na escolha do catalisador, nesses quesitos destaca-se o hidróxido de sódio (NaOH) (ENCINAR et al., 2007; MATH et al. 2007; SALTARIN, 2013).

No Brasil, o etanol é obtido de uma biomassa renovável (cana-de-açúcar), e é mais barato e abundante em relação ao metanol e aos outros álcoois de cadeia curta. O metanol é mais tóxico em comparação com o etanol e geralmente é obtido de derivados de petróleo (SOUZA, 2018). Testes indicam que quando é utilizado o etanol oriundo da cana-de-açúcar para obtenção de biodiesel puro (B100), a redução da emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE)

pode chegar a 90% (CHRISTOFF, 2006; OLIVEIRA, 2003). Por estes motivos, a rota etílica pode ser priorizada no processo de produção do biodiesel.

Em geral, o catalisador sólido é dissolvido no álcool, formando uma solução homogênea a ser usada na transesterificação. A Equação (1) a seguir mostra a reação de dissolução de NaOH em etanol, formando o etóxido de sódio e água (DIB, 2010).

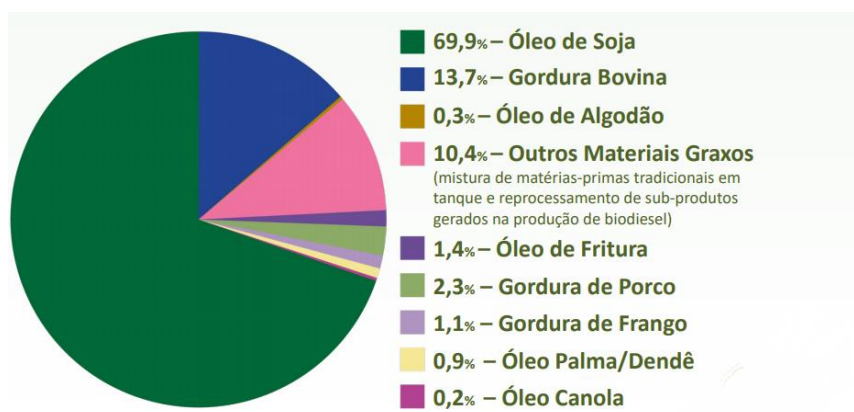


Dependendo da matéria-prima utilizada, essa água formada pode afetar o rendimento da reação de transesterificação (SANLI et al., 2018). Vários fatores também podem influenciar na reação, como: o tempo de reação; o tipo de catalisador e a quantidade utilizada; a razão molar álcool/óleo que desloca o equilíbrio, isso é, o excesso de álcool que melhor favorece a formação do éster etílico; a temperatura de reação; a pureza dos reagentes; a velocidade de rotação em que ocorre a reação; e a quantidade de ácidos graxos livres presentes na matéria-prima (SANLI et al., 2018). Neste trabalho será dada mais atenção a esse último item, os demais serão determinados na metodologia.

2.3 MATÉRIA-PRIMA

Na Figura 5 é possível ver as principais matérias primas usadas na produção de biodiesel no Brasil, que são a soja e a gordura bovina. O ORF vem sendo usado em microinstalações ou miscíveis em óleos brutos em grandes indústrias (GROBA, 2018).

Figura 5 - Matérias primas para a produção de biodiesel no Brasil



Fonte: GROBA, 2018.

A utilização de óleo residual de fritura (ORF) como matéria-prima reduz os custos de produção do biodiesel para cerca de 60%, diminuindo o uso de fontes de alimento humano

e animal (os óleos comestíveis) e o uso de terras agricultáveis (GUPTA et al., 2015). A disposição do ORF via drenagem (esgoto urbano) ou aterramento sanitário pode causar poluição das águas, do solo e distúrbios nos ecossistemas (YAAKOB et al., 2013). Conforme Diya'uddeen et al. (2012) é possível obter um rendimento ótimo usando esta matéria-prima, cerca de 99,3%. Assim, o ORF tem se mostrado uma matéria-prima viável para a produção do biodiesel.

Ao pesquisar estudos relacionados a essa matéria-prima, é possível constatar que alguns analisam apenas a viabilidade da utilização do ORF, de diversas fontes, com uso de diversos tipos de catalisadores para a produção de biodiesel (DIYA'UDDEEN et al, 2012; ROSSI, 2018; SILVA, 2011; STEMPELET, 2014). Já poucos exploram a transesterificação etílica com catálise homogênea utilizando NaOH (CHRISTOFF, 2006; SALTARIN, 2013; SILVA, 2010; SILVA, 2011). Há ainda menos estudos que mencionam a utilização local do produto sintetizado (CHRISTOFF, 2006; FILHO, 2014; SOUZA, 2019). Tendo em vista esse cenário, o presente trabalho se aterá na produção, em laboratório, de biodiesel etílico com NaOH de ORF para a cidade de Foz do Iguaçu/PR.

2.4 PURIFICAÇÃO E ESPECIFICAÇÕES

Ao final da transesterificação, é relevante industrialmente a recuperação do álcool para reinserção no processo. Após a separação de fases o glicerol bruto é obtido, pré-tratado e geralmente comercializado. Porém mesmo com a extração do excesso desses materiais (álcool e glicerol) o éster obtido ainda contém resíduos, impurezas provenientes do processo de transesterificação. A purificação do biodiesel pode ser feita a seco com lavagem ácida e adição de substâncias secantes ou adsorventes, como peneiras moleculares (KNOTHE et al., 2006). Todavia, por ser uma purificação mais técnica e economicamente viável, frequentemente é feita a lavagem úmida, com adição de água tratada, seguida da separação de fases e da secagem com adição de calor (CHRISTOFF, 2006; SILVA, 2010).

Apesar de muitos autores relatarem dificuldades típicas da reação envolvendo ORF, Etanol e NaOH (CHRISTOFF, 2006; FILHO, 2014; SALTARIN, 2013; SILVA, 2010; SILVA, 2011; SOUZA, 2019) tais como: formação de emulsões; saponificação; problemas relacionados a impureza e acidez da matéria-prima; a instabilidade do etanol, entre outros, comumente os estudos conseguiram rendimentos relevantes (entre 40 e 90%) e a qualidade do biocombustível obtido atendeu boa parte das especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e

Biocombustíveis (ANP) listadas no ANEXO B, principalmente nas características a seguir, com seus respectivos limites segundo a ANP (2014): baixo índice de acidez (máximo 0,5); redução na massa específica em comparação com a matéria-prima (850 a 900 kg/m³); baixa viscosidade cinemática a 40 °C (3,0 a 6,0 mm²/s); e baixo teor de umidade (máximo 200,0 mg/kg). No Quadro 1 a seguir estão associadas essas características principais ao desempenho geral dos motores a diesel.

Quadro 1 - Característica do biodiesel e o desempenho do motor

Parâmetro	Definição	Efeito nos motores
Acidez	Medida da presença de ácidos graxos livres, sintoma da presença de água.	Corrosão
Massa específica a 20° C	Quantidade de massa por volume.	Influência na circulação e injeção do combustível.
Viscosidade cinemática a 40 °C	Resistência ao fluxo sob gravidade	Funcionamento adequado dos sistemas de injeção
Água e sedimentos	Excesso de água medida da “limpeza”	Reação com éster; Crescimento microbiano; Formação de sabão

Fonte: Adaptado de SILVA, 2011.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E REAGENTES

Objetivando avaliar a viabilidade técnica da produção de biodiesel etílico com NaOH (BE_{NaOH}) em escala piloto a partir o ORF da COAAFI, primeiramente foram realizadas sínteses e análises laboratoriais. Para isso utilizou-se da estrutura do laboratório de pesquisa de síntese e caracterização de materias da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), onde tinha-se disponível equipamentos de proteção coletiva (EPC's), como a capela de exaustão de gases, e também equipamentos de proteção individual (EPI's), como jaleco de algodão grosso, e luva de nitrila resistente a óleos e solventes orgânicos. No Quadro 2 são apresentados os principais materiais, acessórios e vidrarias utilizados no decorrer dos experimentos, no Quadro 3 são listados os equipamentos usados no laboratório e seus modelos, e no Quadro 4 são descritos os reagentes utilizados.

Quadro 2 - Principais materiais utilizados

Materiais	
Unidade	Especificação
1	Kitasato de 300 mL
1	Funil de Büchner (com cerca 250 ml de capacidade)
1	Papel de filtro qualitativo (folha)
3	Erlenmeyer de vidro de 250 mL
1	Bastão de vidro agitador (6x300 mm)
1	Espátula com colher de vidro ou aço inox (120 mm)
1	Parafilm (Caixa, a disposição)
3	Funil de separação de vidro de 250 mL
3	Suporte para funil de separação
3	Becker de vidro de 100 mL
1	Becker de vidro de 1000 mL
1	Balão volumétrico de 50 mL
1	Proveta 10 mL
1	Bureta 25 mL
1	Pipeta 25 mL
5	Frascos de vidro diversos
9	Tubos tipo falcon 50 mL
40	Tubo de ensaio de vidro com tampa de 10mL

Fonte: Autor.

Quadro 3 - Equipamentos utilizados na síntese e lavagem do biodiesel

Equipamento		
Unidade	Especificação	Marca - Modelo
1	Balança analítica de precisão	Bioscale - FA200-BI
1	Agitador magnético com aquecimento - barra magnética média	Allerbest - AMA10
1	Termômetro digital	Incoterm 9791
1	Bomba de vácuo	Mota - VP290D
1	Evaporador rotativo	IKA – RV digital
1	Medidor de pH	MS Tecnopon - Mpa-210

Fonte: Autor.

Quadro 4 - Reagentes utilizados

Reagentes	
Unidade	Especificação
1L	Etanol anidro (álcool absoluto) 99,5% *
100g	Hidróxido de sódio – NaOH - P.A.
5g	Fenolftaleína 1%
5g	Biftalato de Potássio - P.A.
5g	Hidróxido de potássio – KOH - P.A.

Fonte: Autor.

*Doação do Parque Tecnológico de Itaipu - PTI.

3.2 COLETA, PRÉ-TRATAMENTO E ARMAZENAMENTO

O óleo coletado nas residências é armazenado nos centros de triagem em bombonas de 60 litros como as mostradas na Fotografia 1. Segundo os cooperados, leva entre 7 e 10 dias para que uma bombona seja totalmente preenchida. As coletas foram feitas no centro de triagem do Morumbi, onde estão concentradas, atualmente, as operações de 3 dos 6 centros. Garrafas de PET (poli tereftalato de etila) com capacidade para 500 mL foram usadas para recolher quatro vezes o óleo na cooperativa, com um intervalo de 15 dias entre as coletas, durante os meses de agosto e setembro de 2019. Essas coletas foram feitas de recipientes que já estavam cheios.

Fotografia 1 - Bombonas de armazenamento de óleo do centro de triagem do Morumbi

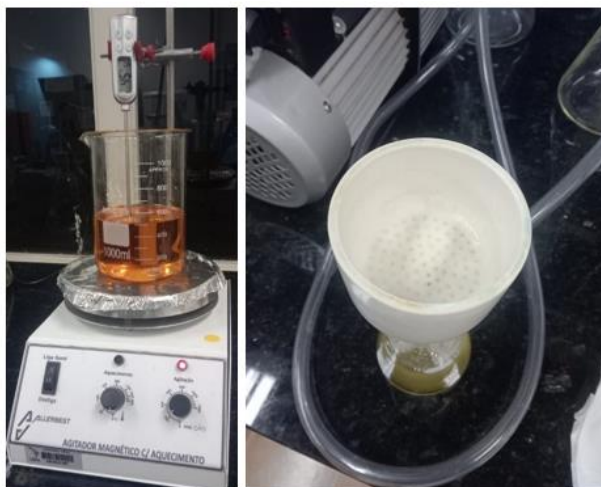


Fonte: Autor.

Para adequar o óleo coletado às condições de reação foi feito um pré-tratamento de purificação (CHRISTOFF, 2006). As coletas foram aquecidas em becker de vidro de 1000 mL, sob agitação com agitador magnético, a aproximadamente 45 °C por 5 minutos, até que ficassem completamente fluídas. Em seguida, elas foram filtradas utilizando um funil de büchner com filtro qualitativo de grau 1 (retenção de partículas de até 11 µm) em um kitasato adaptado a um sistema de bomba a vácuo, apenas para acelerar o processo que poderia ocorrer naturalmente.

A Fotografia 2 ilustra o procedimento que foi realizado em todas as 4 coletas. Após esse processo foi recolhido uma pequena quantidade para análise e o restante foi armazenado em recipientes de vidro com tampa para a posterior síntese, como mostra a Fotografia 3.

Fotografia 2 - Pré-tratamento do ORF coletado



Fonte: Autor.

Fotografia 3 - Coletas e armazenamento do ORF



Da esquerda para a direita: coleta 1; coleta 2; coleta 3; coleta 4; e recipiente de armazenamento da coleta 4.

Fonte: Autor.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO ORF E DO BE_{NaOH} OBTIDO

3.3.1 Massa específica a 20 °C

A massa específica do ORF e do BE_{NaOH} foi determinada pelo método volumétrico utilizado por Alves e Pacheco (2014) e Dib (2010). Existem na literatura métodos mais precisos, como o uso de um medidor de densidade, contudo, devido à indisponibilidade do equipamento, optou-se pelo método volumétrico, o qual também pode entregar resultados satisfatórios.

Com a temperatura ambiente mantida a 20 °C, tarou-se a balança analítica (precisão de $\pm 0,0001$) com uma proveta de 10 mL calibrada, acrescentou-se o fluido, aferiu-se o volume de 2 mL pelo menisco, e em seguida pesou-se o fluido na vidraria. Após o procedimento, utilizando a Equação (2) foi determinado o parâmetro desejado. A Fotografia 4 ilustra o processo realizado com todas as coletas de ORF e amostras de BE_{NaOH} .

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (2)$$

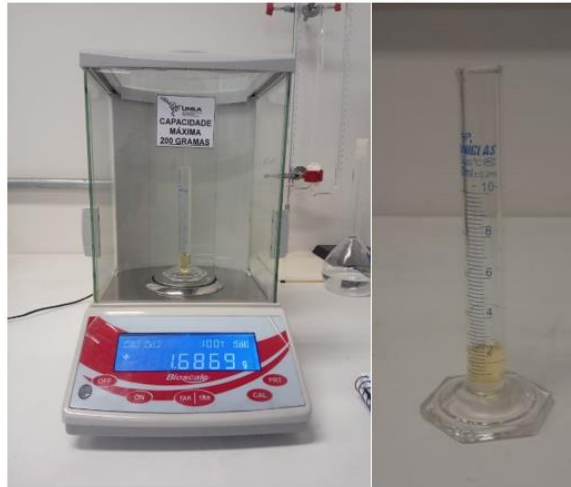
Onde:

ρ – massa específica (kg/m^3);

m – massa da amostra pesada (kg);

v – volume aferido (m^3).

Fotografia 4 - Determinação da massa específica



Fonte: Autor.

3.3.2 Viscosidade cinemática a 40 °C

Os ensaios de viscosidade do ORF e do BE_{NaOH} foram realizados no viscosímetro da marca Brookfield modelo “DV3T Extra Rheometer”, equipado com uma Thermosel para o aquecimento da amostra à 40 °C. A Fotografia 5 mostra o arranjo do equipamento. Foi aferida a viscosidade dinâmica em centipoise (cP) no sistema CGS de unidades e, após, os valores obtidos foram convertidos para milipascal.segundo (mPa.s) em SI, para, em seguida, encontrar a viscosidade cinemática utilizando a Equação (3).

$$v = \frac{\mu}{\rho} \quad (3)$$

Onde:

μ – viscosidade dinâmica (m.Pa.s);

ρ – massa específica encontrada (kg/m³);

v – viscosidade cinemática (m.m²/s).

Fotografia 5 - Viscosímetro Brookfield - DV3T Extra Rheometer / thermosel



Fonte: Autor.

3.3.3 Percentual de Ácidos Graxos Livres (AGL%) do ORF

Esse teor de acidez é proveniente da hidrólise de moléculas de triacilglicerol e, para óleos, é geralmente expresso em percentual de ácidos graxos livres. Para o óleo coletado, assumiu-se que a massa molar dos ácidos graxos livres é semelhante à massa molar do ácido linoleico, ácido graxo de maior incidência em ORF derivados de óleo de soja (CHRISTOFF, 2006).

A determinação do AGL percentual (AGL%) foi realizada com a temperatura do ORF acima de 25 °C para garantir que ele estivesse na fase líquida. Neutralizou-se 50 mL de álcool etílico, na presença de 2 gotas de fenolftaleína a 1% m/v, com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) de 0,1 mol/L (previamente padronizado com biftalato de potássio - P.A.), até a ocorrência de coloração levemente rosada, que é o indicativo da neutralização da reação.

Pesou-se 28,2 g das 4 coletas de óleo em erlermeyer de 250 mL. O álcool etílico neutralizado foi adicionado à amostra pesada, e essa mistura foi titulada utilizando a mesma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/L padronizada (CHRISTOFF, 2006). A quantidade de AGL foi calculada de acordo com a Equação (4). A Fotografia 6 ilustra o processo de titulação realizado nas quatro amostras em triplicata.

$$AGL\% = \frac{V_x \cdot 100 \cdot F}{P_a} \quad (4)$$

Onde:

AGL% – percentual de ácido graxo livre;

Vx – volume da solução de NaOH (0,1 mol/L) gasto na titulação, em mL;

Pa – peso da amostra de óleo, em g;

F – fator que corresponde ao ácido graxo majoritário (para ORF derivado de óleo de soja é 0,0280) (CHRISTOFF, 2006).

Fotografia 6 - Titulação do ORF



Fonte: Autor.

3.3.4 Índice de acidez (IA) do biodiesel

De maneira semelhante a feita na obtenção do AGL% do ORF, o índice de acidez do BE_{NaOH} obtido foi determinado por titulação, porém, com base no método da ASTM D-664 indicado pela ANP. Em um erlenmeyer com capacidade de 250 mL foram dissolvidos 2 g de amostra em 25 mL álcool etílico previamente neutralizado, conforme procedimento anterior. Titulou-se a amostra com solução padrão de hidróxido de potássio (KOH) 0,1 N até coloração levemente rosada e persistente (SALTARIN, 2013; SILVA, 2011). A partir da Equação (5) se obtém o IA, e o cálculo é feito em função do volume de solução básica gasta na titulação.

$$IA = \frac{p(v.N)}{m} \quad (5)$$

Onde:

IA – índice de acidez (mg KOH/g);

N – normalidade da solução titulante ($\pm 0,1$);

v – volume gasto da solução titulante (KOH), em mL;

p – equivalente-grama da base (56,1056 g);

m – massa da amostra, em g.

3.3.5 Análises Termogravimétricas (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A TGA/DTG são duas das principais técnicas termo analítica cujos resultados dos ensaios são curvas que nos permite analisar, respectivamente: a variação de massa (perda ou ganho) de uma dada amostra em função do tempo ou da temperatura, na presença de um gás de arraste; e a variação de sua derivada primeira (DANTAS, 2006). Essas análises não fazem parte dos parâmetros propostos pela ANP, mas é interessante avaliá-las para identificar, entre outras coisas, a temperatura inicial de degradação do material e suas etapas de decomposição.

Os ensaios termogravimétricos do ORF e do BE_{NaOH} foram realizados no analisador termogravimétrico da marca Perkin Elmer modelo STA 8000. Foram utilizadas 10 mg de amostra por análise em um suporte de amostra de alumina, com amplitude térmica de 30 a 600 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de gás inerte (N_2) de 50 mL/min (CONCEIÇÃO, 2017; DUARTE, 2018). Os dados fornecidos pelo equipamento foram tratados no software OranginPro 9.1. A Fotografia 7 mostra o equipamento e seu posto de análise.

Fotografia 7 - Analisador termogravimétrico da Perkin Elmer - STA 8000



Fonte: Autor.

3.4 DETERMINAÇÃO MÁSSICA DOS REAGENTES

O procedimento adotado para a determinação da massa dos reagentes se baseia nos estudos de Christoff (2006). Onde foi utilizado um excesso de álcool na proporção de 1:12 em mols (1 mol de ORF para 12 mols de álcool) e a quantidade de catalisador correspondente a 0,5% da massa de ORF usada, acrescida de uma quantia a mais de NaOH de acordo com o AGL% encontrado. Christoff (2006) estimou a composição média da massa molar do ORF, supondo que sua principal origem fosse o óleo de soja, obtendo 866,45 g/mol. A partir deste valor foi determinado a massa de óleo a ser usada na reação, 92 g (100 mL). Sabendo que a massa molar média do etanol (M_{etanol}) é 46,07 g/mol, a massa do excesso de álcool pode ser encontrada pela Equação (6), sendo ela 58,7 g.

$$n = \frac{m}{M} \quad (6)$$

Onde:

n – número de mols (mols)

m – massa (g)

M – massa molar média (g/mol)

O catalisador é uma substância química que não participa da reação e tem como função diminuir a energia de ativação e aumentar a velocidade de reação. A partir da Equação (7) é possível encontrar a massa de catalisador empregada para essa reação de transesterificação, que é a quantidade correspondente a 0,5% da massa de ORF (0,5% m/m_{ORF}).

$$m_{NaOH} = m_{ORF} \cdot 0,005 \quad (7)$$

Onde:

m_{NaOH} – massa de catalisador para a transesterificação (0,5% m/m_{ORF}) (g);

m_{ORF} – massa do ORF (g).

Na transesterificação de ORF, além de catalisar a reação, o NaOH pode neutralizar os ácidos graxos livres do óleo degradado. A partir do AGL% pôde-se calcular a quantidade de NaOH a ser adicionada para essa neutralização. Sabendo que M_{óleo linoleico} é 280,45 g/mol e M_{NaOH} é 39,997 g/mol, e sabendo também que os ácidos graxos livres são monocarboxílicos e que a proporção entre o ácido e o NaOH é de 1:1, é possível obter a massa total de catalisador usada pelas seguintes relações:

$$m_{\text{óleo linoléico}} = \frac{\text{AGL\%} \cdot m_{ORF}}{100} \quad (8)$$

$$n_{\text{óleo linoléico}} = \frac{m_{\text{óleo linoléico}}}{M_{\text{óleo linoléico}}} \quad (9)$$

$$m_{NaOH \text{ Neut.}} = n_{\text{óleo linoléico}} \cdot M_{NaOH} \quad (10)$$

$$m_{total \text{ de NaOH}} = m_{NaOH} + m_{NaOH \text{ Neut.}} \quad (11)$$

Onde:

m_{NaOH} – massa de catalisador para a reação de transesterificação (0,5% m/m_{ORF}) (g);

m_{ORF} – massa do ORF (g);

$m_{\text{óleo linoléico}}$ – massa em gramas de óleo linoleico (g);

$n_{\text{óleo linoleico}}$ – número de mols de óleo linoleico (mol);

$M_{\text{óleo linoleico}}$ – massa molar de óleo linoleico (g/mol);

$m_{\text{NaOH Neut.}}$ – massa de catalisador a mais para neutralizar os ácidos graxos livres (g);

M_{NaOH} – massa molar de NaOH (g/mol);

$m_{\text{total de NaOH}}$ – massa total de catalisador (g).

Portanto, a quantidade de catalisador a ser adicionada à reação de transesterificação é a soma da quantidade necessária para transesterificar o ORF (m_{NaOH}) mais a quantidade necessária para neutralização dos ácidos graxos livres ($m_{\text{NaOH Neut.}}$) (CHRISTOFF, 2006), como mostrado na equação (11).

3.4 PROCEDIMENTO PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO

Para economia de reagentes e minimização da quantidade de resíduos a ser descartado, o procedimento supracitado foi adaptado para o uso da metade (46 g) da massa de ORF reagida por Christoff (2006) (92 g). Mantendo-se as proporções de excesso de álcool de 1:12 (óleo:álcool), e de percentual mássico de 0,5% m/m_{ORF} de catalisador, acrescido da $m_{\text{NaOH Neut}}$ que foi calculada com base no AGL% encontrado nas coletas deste estudo (Tabela 4 pag. 47). Esses valores encontrados pela metodologia mostrada anteriormente estão apresentados na Tabela 2 e foram usados como referência no procedimento de transesterificação.

Tabela 2 - Valores de referência para a reação de transesterificação

Coletas	m_{ORF} (g)	m_{etanol} (g)	m_{NaOH} (g)	$m_{\text{NaOH Neut}}$ (g)	$m_{\text{total de NaOH}}$ (g)
Coleta 1	46,0000	29,3504	0,2300	0,0696	0,2996
Coleta 2	46,0000	29,3504	0,2300	0,0217	0,2517
Coleta 3	46,0000	29,3504	0,2300	0,0141	0,2441
Coleta 4	46,0000	29,3504	0,2300	0,0322	0,2622

Fonte: Autor.

A partir dos valores de referência realizaram-se os procedimentos experimentais a seguir, em triplicata para cada coleta. Em um erlenmeyer de 250 ml pesou-se cerca de 46 g de ORF pré-tratado e aqueceu-o até que atingisse temperatura entre 40 – 55 °C, sob agitação magnética, durante 1h (CHRISTOFF, 2006). A temperatura foi controlada com um termômetro digital, como mostrado na Fotografia 8 – A.

Para a mistura catalisador/álcool, pesou-se cerca de 29,35 g de álcool etílico (absoluto, 99,5%) e adicionou-se a quantidade total de catalisador (NaOH) calculado para cada coleta. Dissolveu-se completamente o catalisador em etanol com o auxílio de um bastão de vidro (aproximadamente 10 min de agitação), formando assim o etóxido de sódio mostrado na Equação (1). A mistura foi adicionada ao ORF previamente aquecido e a reação foi conduzida também por uma 1h, a temperatura entre 40 – 55 °C, sob agitação magnética de cerca de 95 RPM (CHRISTOFF, 2006). A Fotografia 8 – B mostra a reação de uma das amostras em andamento.

Fotografia 8 – Preaquecimento (A) e a reação de transesterificação (B)



Fonte: Autor.

Decorrido o tempo da reação, a mistura foi levada a um balão do evaporador rotativo, para a evaporação do álcool em excesso (CHRISTOFF, 2006). A evaporação foi conduzida por 10 min sobre as seguintes condições: rotação de 45 RPM; vazão de água fria de cerca de 30 mL/s; água do banho maria a 60 °C; e pressão da bomba de vácuo a -900 mbar. Foi verificado em uma reação teste com a amostra que obteve maior rendimento, sobre as mesmas condições reacionais, que essa etapa de evaporação pode ser substituída por 10 min de aquecimento a 80 °C e agitação de aproximadamente 100 RPM na chapa magnética, caso não haja interesse na recuperação do álcool.

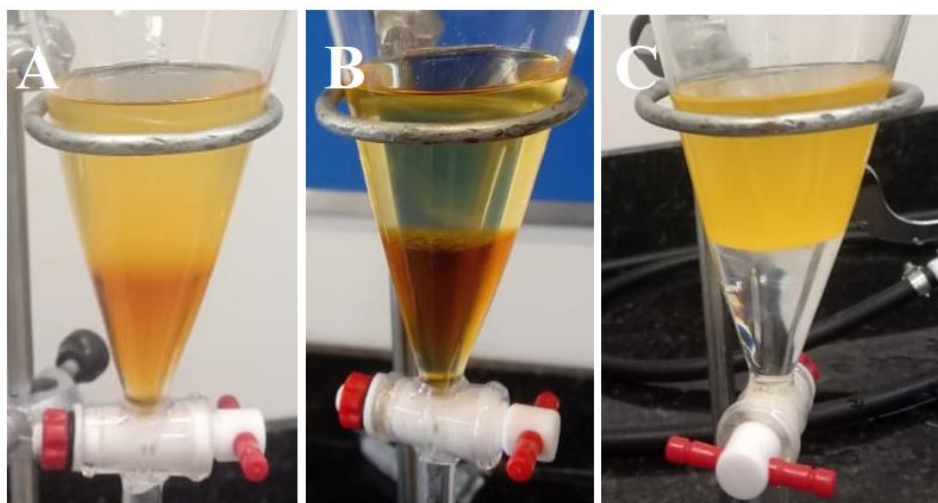
Ao final da evaporação, a mistura foi transferida para um balão de decantação, onde ocorreu a separação espontânea das fases da mistura. A Fotografia 9 – A ilustra como as amostras eram retiradas do evaporador rotativo, e a Fotografia 9 – B mostra como as reações ficaram após o repouso (entre 4 a 8h a temperatura ambiente). Nesse momento já foi possível

visualizar duas fases bem distintas: uma fase contendo etil ésteres de ácidos graxos, menos densa e mais clara e outra contendo glicerol, mais densa e mais escura na parte inferior.

Depois da decantação, o glicerol foi removido, pesado, e reservado junto com resíduos orgânicos para descarte adequado. Em seguida o biodiesel passou por um processo consecutivo de lavagem úmida, para remoção do excesso de álcool, catalisador, glicerol residual e sabões formados durante a reação. A lavagem foi feita no funil de separação, com adição ao biodiesel de 10 mL de água destilada aquecida a 80 °C, seguido de leve agitação manual para permitir o melhor contato entre as fases (CHRISTOFF, 2006).

A mistura foi deixada em repouso, a temperatura ambiente, até que esfriasse e a separação ocorresse de forma bem visível. Em seguida a fase mais densa foi retirada por escoamento, pesada e armazenada para descarte adequado. Este procedimento foi repetido várias vezes com o monitoramento do pH (por pHmetro, papel indicador de pH e indicadores ácido/base) além do acompanhamento da coloração da fase inferior, até que o pH se aproximasse do neutro, e a fase aquosa fosse incolor como mostra a Fotografia 9 – C.

Fotografia 9 - Processo de decantação e lavagem



A – Mistura saída do evaporador. B – Separação de fases após 4-8h: ester etílico (fase superior); glicerol (fase inferior). C – Separação de fases da última lavagem: ester etílico (fase superior); água (fase inferior).

Fonte: Autor.

Após a lavagem, o biodiesel foi transferido para um becker de 100 mL e foi colocado em uma estufa a temperatura constante de 90 °C, por 2 h, para remoção do álcool e/ou água ainda presentes (CHRISTOFF, 2006). Em seguida, com o biodiesel a temperatura ambiente, pesou-se a amostra, para obtenção do rendimento mássico utilizando a Equação (12), que expressa o percentual mássico de biodiesel obtido pela massa de ORF utilizado.

$$\eta = \left(\frac{m_{BENaOH}}{m_{ORF}} \right) \cdot 100 \quad (12)$$

Onde:

η – expressa a eficiência mássica;

m_{BENaOH} – massa do biodiesel obtido (g);

m_{ORF} – massa do ORF (g).

Resumidamente, o processo geral realizado em laboratório para a produção de BE_{NaOH} de ORF, incluiu: a secagem e a filtração do ORF; a mistura do álcool etílico absoluto com o catalisador (NaOH); a reação do óleo com a mistura álcool/catalisador (reação de transesterificação); a separação entre a fase com ésteres e a fase glicerinada; e a lavagem e secagem do biodiesel obtido.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 COLETA E PRÉ-TRATAMENTO

Como mencionado anteriormente, as coletas foram feitas no centro de triagem do Morumbi onde estão, além da equipe da região, as equipes da Vila C e Porto Belo. Essas equipes juntas recolhem ORF dos seguintes bairros: Itaipu C, Cidade Nova, Polo Universitário, Porto Belo, Três Bandeiras e Morumbi. Segundo a prefeitura estes são bairros principalmente residenciais (FOZ DO IGUAÇU, 2019). Os compradores desse ORF vão aos centros de triagem recolher o material, e compram também direto de grandes geradores desse resíduo, como lanchonetes, restaurantes e hotéis. O que indica que mesmo quando a coleta abranger a cidade inteira haverá pouca alteração nas características desse ORF residencial.

O aspecto sensorial do ORF coletado é de um fluido viscoso, de cor levemente escura e com odor característico de ranço, devido à sua utilização no preparo de vários alimentos. As coletas não tinham sedimentos ou partículas visíveis, pois foram feitas a partir de bombonas cheias de ORF e sem perturbação por, no mínimo, 12 horas, o que favoreceu o processo de decantação natural. Na Fotografia 2 (pag. 35) é mostrada uma imagem do filtro qualitativo após a filtração a vácuo, praticamente sem resíduos sólidos, isso ocorreu na filtragem de todas as coletas. As 4 coletas foram divididas em triplicatas, isso é, foram feitas três reações por coleta. As coletas das quais foi possível obter o éster etílico separado do glicerol foram numeradas como amostras na ordem crescente, visando facilitar as análises posteriores, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 - Divisão das coletas em amostras reagidas

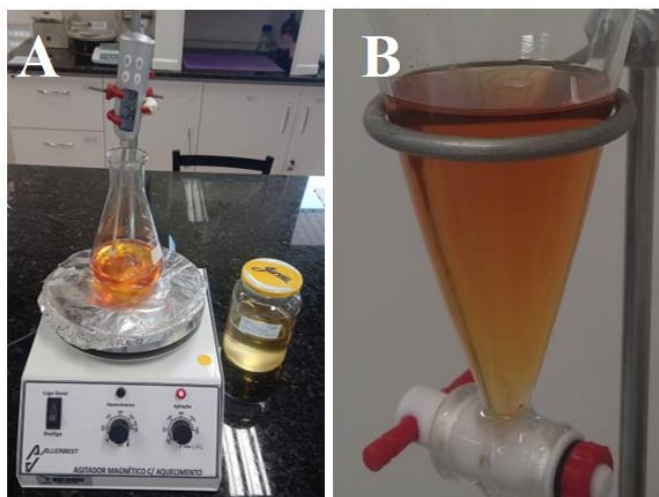
Coletas	Amostra
Coleta 1	A1
	A2
	A3
Coleta 2	A4
	A5
	A6
Coleta 3	-
	-
	-
Coleta 4	A7
	A8
	A9

Fonte: Autor.

Não houveram amostras e nem análises produzidas a partir da coleta 3, pois não foi possível obter a separação entre éster etílico e glicerol dela. É provável que nessa coleta a bombona tenha sido recentemente alimentada com óleo contaminado por alguma substância que prejudicou o processo de reação, visto que, segundo os cooperados, a comunidade usa frascos de produto de limpeza (desinfetante, cloro ativo, sabão em pó, detergente e amaciante) para armazenar o ORF e mandar para os centros. Esse problema pode ser minimizado através de ações informativas de educação ambiental na região.

Na Fotografia 10 – A é possível perceber que houve uma mudança na cor da mistura logo após a adição da solução catalítica, porém, após a evaporação do álcool não houve a separação das fases, como mostra a Fotografia 10 – B.

Fotografia 10 - Coleta 3 não separada



A – Reação. B – Mistura evaporada após 8h de descanso.

Fonte: Autor.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ORF

Segundo Diya'uddeen et al. (2012) o óleo de cozinha passa por processos que envolvem seu aquecimento, a temperaturas próximas de 200 °C, na presença de oxigênio e água, por tempo variado até que seja descartado, configurando ORF. Esses processos degradam o óleo através das reações de hidrólise, oxidação e craqueamento, resultando em aumento da viscosidade e acidez, associado a uma coloração mais escura e um odor de ranço (DIYA'UDDEEN et al., 2012; RODRIGUES, 2016). A reação do oxigênio com os ácidos graxos insaturados, resultando em hidroperóxidos e peróxidos, produzem compostos voláteis, o que caracteriza o odor de ranço (RAMALHO, 2016).

A presença de água no ORF pode modificar sua turbidez. Quando a umidade proveniente de alimentos é associada ao calor do cozimento a hidrólise dos triglicerídeos aumenta e o percentual de ácidos graxos livres também, tendo uma influência negativa sobre a reação de transesterificação para a obtenção de biodiesel, levando à formação de produtos saponificados, que consome parcialmente o catalisador empregado, dificultando a separação do biodiesel do glicerol e resultando em baixos rendimentos (KIAKALAEH et al., 2013; RODRIGUES, 2016; YAAKOB et al., 2013).

Na Tabela 4 está o percentual de ácido graxo livre (linoléicos) das quatro coletas de óleo residual de fritura conforme descrito na metodologia. As coletas podem ser vistas na Fotografia 3 (pag. 35). Para bons rendimentos reacionais e menor custo com o pré-tratamento da matéria prima, o ideal é que o ORF tenha baixo teor de ácidos graxos livres, inferior a 0,5% semelhante ao óleo de soja (AGUIEIRAS et al., 2014). Para a coleta 1, na qual o óleo estava visualmente claro, pouco turvo, e com um leve odor de ranço, obteve-se uma AGL% de 1,06%, essa acidez pode ter sido causada devido a sua forma de descarte em recipientes contendo outras substâncias químicas, como recipientes de produtos de limpeza. A coleta 2 e 4 eram igualmente mais escuras que a coleta 1, levemente turvas, viscosas e possuíam forte odor característico de ranço devido a sua degradação, essas obtiveram um AGL% de 0,33 e 0,49 respectivamente.

Já a coleta 3, que tinha um aspecto turvo, era um pouco mais clara que a coleta 1 e não apresentava cheiro forte, teve o menor AGL%, 0,22, essas características físico-químicas também podem ser resultado de sua forma de descarte em recipientes contaminados com outras substâncias, como pode ter ocorrido com a coleta 1. Encontrou-se um valor médio de AGL% de 0,52, menor do que o obtido por Christoff (2006), de 1,8%, o que é satisfatório pois reforça a viabilidade da obtenção de BE_{NaOH} sem adição de mais reagentes químicos para melhorar as características da matéria-prima. Tais características devem se manter aproximadamente iguais, pois o foco da coleta seletiva é recolher os resíduos residenciais.

Tabela 4 - Teor de ácidos graxos livres (AGL%) do ORF

Coletas	C1	C2	C3	C4	Média
AGL%	1,06	0,33	0,22	0,49	0,52±0,37

Fonte: Autor.

A Tabela 5 apresenta, a partir da metodologia descrita anteriormente, a massa específica média encontrada para o ORF, que é de 912,53 kg/m³. O valor é inferior ao limite estabelecido para o óleo de soja pela ANVISA (1999) que, à temperatura de 20 °C, está entre

919 e 925 kg/m³, isso provavelmente se deve à degradação do óleo de soja no processo de fritura, o que pode afetar o rendimento da reação de transesterificação.

Tabela 5 - Massa específica do ORF a 20 °C

Coletas	C1	C2	C3	C4	Média
ρ [kg/m ³]	913,10	911,40	913,27	912,37	912,53±0,85

Fonte: Autor.

De acordo com Christoff (2006), as altas temperaturas às quais os óleos de fritura são submetidos podem levar à formação de polímeros, que são responsáveis pelo aumento na sua viscosidade. A Tabela 6 apresenta os valores da viscosidade dos ORF's coletados.

Tabela 6 - Viscosidade Cinemática a 40 °C

Coletas	C1	C2	C3	C4	Média
ν (mm ² /s)	30,12	35,66	35,59	35,62	34,25±2,75

Fonte: Autor.

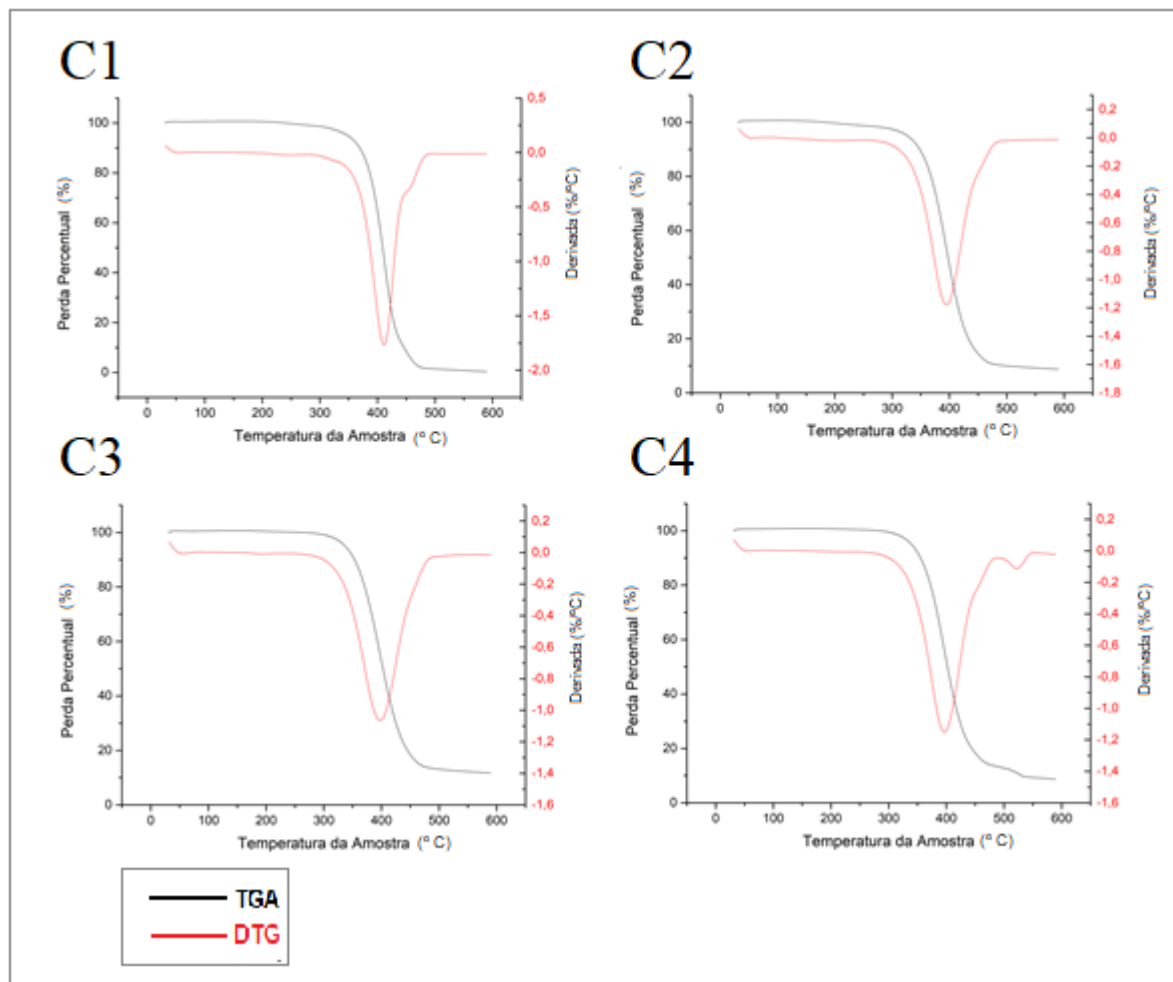
A viscosidade média do ORF coletado foi de 34,25 mm²/s, valor ligeiramente superior ao ideal, à viscosidade do óleo de soja, que é 34 mm²/s (QUEIROZ, 2011), e inferior ao valor de viscosidade do ORF comercial (recolhido de lanchonetes e restaurantes, com alta degradação) estudado por Silva (2011), de 43,0 mm²/s. Uma matéria prima de alta viscosidade pode diminuir o rendimento da reação de transesterificação e prejudicar a qualidade do produto (CHRISTOFF, 2006). Os detalhes da obtenção do IA, da massa específica a 20 °C e da viscosidade cinemática a partir da leitura do viscosímetro, podem ser encontrados no APÊNDICE B.

Os gráficos compilados na Figura 6 apresentam as curvas TGA/DTG do ORF estudado, ordenadas por coleta. Na cor preta é possível ver no eixo das abscissas a temperatura aplicada a amostra, e no eixo das ordenadas sua perda percentual de massa em função da temperatura, já em vermelho é apresentada a curva da derivada. Os resultados mostraram uma única etapa de perda de massa no geral, nas temperaturas entre 350 °C e 495 °C aproximadamente, indicando certa homogeneidade da substância.

A exceção foi a coleta 4, que apresentou duas etapas de decomposição, com um pico dentro do intervalo de temperatura mencionado e outro pico menor entre 500 °C e 550 °C, que pode ser resultado da presença de moléculas grandes e algumas impurezas, promovendo a decomposição máxima do óleo em temperaturas mais elevadas, conforme observado por Silva (2011). Na Figura 6 também é possível observar que ocorreu cerca de 90% da perda de massa durante o intervalo de temperatura entre 350 °C e 495 °C, exceto na C1 que foi de quase 100%.

Segundo Dantas (2006) essa decomposição térmica está associada a volatilização e/ou decomposição dos triglicerídeos e impurezas.

Figura 6 - Análise TGA/DTG do ORF



Fonte: Autor.

4.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Durante o processo de transesterificação foi percebido que o equipamento de agitação magnética disponível estava com uma amplitude térmica maior do que o desejado (37 a 57 °C) por se encontrar desregulado. Visando manter o padrão das reações optou-se por continuar usando esse mesmo equipamento em todas as reações de transesterificação. Esse inconveniente pode indicar que essa metodologia tem pouca sensibilidade a variações térmicas.

Devido a viscosidade do óleo e ao tamanho da barra magnética disponível não foi possível, neste estudo, alcançar a rotação encontrada na literatura, por volta de 600 rpm (CHRISTOFF, 2006; DIB, 2010; SALTARIN, 2013). Utilizou-se então, aproximadamente 95

rpm. Nessa análise preliminar não foi possível estabelecer o efeito dessa redução de velocidade na reação.

Excesso de álcool foi usado para favorecer a conversão total dos triglicerídeos em seus ésteres. No entanto se o etanol não reagido não for separado dos produtos da transesterificação, a separação das fases (biodiesel/glicerol) é dificultada (SALTARIN, 2013; SILVA, 2011). Para retirar esse excesso de álcool da mistura, Christoff (2006) utilizou o evaporador rotativo por 20 minutos, porém sem dar mais informações sobre as demais condições do equipamento.

No presente trabalho o tempo de evaporação foi reduzido para 10 min sobre as seguintes condições: rotação de 45 RPM; vazão de água fria de cerca de 30 mL/s; água do banho maria a 60 °C; e pressão da bomba de vácuo a -900 mbar. A partir desse tempo o equipamento não recuperava mais o solvente, provavelmente devido ao sistema utilizar água na temperatura ambiente para promover a condensação do solvente recuperado. Devido a isto, dependendo da temperatura do dia, a massa do material recolhido no balão de condensação era menor do que a média (5,5 g). Acima dessa temperatura a mistura poderia perder também parte dos ésteres obtidos.

Na Fotografia 11 é possível observar o volume e o aspecto visual do BE_{NaOH} obtido, armazenado em tubos falcon 50 mL. A Tabela 7 mostra os rendimentos obtidos para a reação de transesterificação em cada coleta. Como os testes foram realizados em triplicata, a tabela também apresenta o rendimento médio da reação em cada coleta analisada.

Fotografia 11 - Biodiesel obtido BE_{NaOH}

Fonte: Autor.

Tabela 7 - Rendimento mássico percentual por coleta

Experimentos / Coletas	C1	C2	C3	C4
Exp. 1	85,28	89,92	0,00	89,69
Exp. 2	81,03	87,74	0,00	89,38
Exp. 3	87,50	90,13	0,00	90,21
<i>Média por coleta</i>	<i>84,60±3,29</i>	<i>89,26±1,32</i>	<i>0,00±0,00</i>	<i>89,76±0,42</i>
Média entre as coletas com rendimento	87,87±1,26			

Fonte: Autor.

O rendimento mássico individual de cada amostra pode ser visto na Tabela 7, o rendimento médio das nove amostras foi de 87,87%, superior ao valor encontrado por Christoff (2006) 85% em massa e por Saltarin (2013) com 71% em massa, o que era de se esperar, pois a degradação do seus ORF era maior devido a coleta ter sido feita de estabelecimentos comerciais (restaurantes, lanchonetes e hotéis) que usam intensivamente essa matéria-prima.

De modo geral, o rendimento da reação de transesterificação foi satisfatório. Contudo, alguns desses resultados poderiam ser melhorados, por exemplo, empregando a catálise ácida para a amostra da coleta 1, C1, devido à presença de quantidades expressivas de

ácidos graxos livres (AGL% > 1), ou promovendo a reação de transesterificação por rota metílica (SILVA, 2011).

Cabe comentar também que as coletas mais degradadas, visualmente, tinham AGL% menores do que 0,5% e obtiveram os maiores rendimentos por coleta, a saber, C2 e C4 com respectivamente, 89,26% e 89,76%. Em paralelo temos que a coleta C1, visualmente menos degradada, que apresentou o AGL% maior que 1% e o rendimento o menor rendimento, 84,6%. Essas observações podem nos levar a inferir que a metodologia adotada se mostra mais eficiente em ORF com AGL% moderados.

O álcool usado por Christoff (2006), era anidro (>99,8%), mas neste estudo optou-se por utilizar um álcool que fosse mais acessível e com o menor prejuízo a reação, visto que o percentual de água prejudica o processo. Foi utilizado então, o álcool etílico absoluto comercial (99,5%), e esse percentual de água, aparentemente, não prejudicou a reação.

No decorrer das reações de transesterificação vários aspectos da produção do BE_{NaOH} foram observados e estão listados no APÊNDICE A. Foram armazenados o glicerol obtido, o álcool recuperado, e a água de lavagem do éster para possíveis estudos posteriores e descarte adequado. Desse material armazenado, foi possível verificar, conforme mostrado na Fotografia 12, que depois de um tempo maior de repouso ainda foi identificado a presença do éster etílico misturado com o glicerol, o que afetou diretamente o rendimento mássico do processo. Essa redução no rendimento pode ser minimizada, otimizando-se o tempo de separação ou ajustando-se a pressão do sistema de decantação.

Fotografia 12 - Glicerol armazenado



Fonte: Autor.

A Fotografia 13 mostra a formação de emulsão entre a água de lavagem e o éster obtido da coleta 1 (amostra 3), exemplificando o ocorrido com todas as amostras dessa coleta. Essa formação se dá devido à presença de água, catalisador, ácidos graxos livres, sais e glicerol

em um líquido agitado. Esse fenômeno prejudica o rendimento e a qualidade do combustível, que mesmo depois de lavado e seco, forma borra e deposição de sedimentos. É possível mitigar esse efeito diminuindo o teor de ácidos graxos livres, e homogeneizando a matéria-prima antes da reação, também é possível misturar óleos com maior e menor acidez, e ainda fazer a esterificação como pré-tratamento, caso necessário.

Fotografia 13 - Formação de emulsão



Fonte: Autor.

Adicionalmente, foi realizado um teste com a retirada do excesso do álcool sem o uso do evaporador rotativo, solução empregada em situações nas quais não há objetivo de recuperação do álcool não reagido. Nesse teste em particular, o produto da reação foi aquecido a 80 °C por um período de 10 minutos sob agitação. A análise do rendimento da produção deste éster apontou resultados e características semelhantes ao obtido com a extração do solvente em evaporador rotativo.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL OBTIDO

O Índice de Acidez (IA) das amostras dos ésteres obtidos na reação de transesterificação, após a purificação e separação das fases estão apresentados na Tabela 8. O valor médio do IA para as amostras foi de 0,21 mgKOH/g. Tal resultado encontra-se dentro dos padrões estabelecidos pela ANP, mostrados no tópico 2.4 e no ANEXO B, que é de 0,50 mgKOH/g, no máximo. Isso pode representar um baixo reuso do óleo de fritura pela população, devido aos diversos problemas de saúde associados.

Tabela 8 - Determinação do índice de acidez (IA) do BE_{NaOH}

Amostra	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	Média
IA [mgKOH/g]	0,14	0,27	0,14	0,27	0,27	0,14	0,14	0,27	0,27	0,21±0,07

Fonte: Autor.

A massa específica a 20 °C do BE_{NaOH} pode ser vista na Tabela 9 sendo 851,83 kg/m³ o valor médio para das amostras. Segundo a ANP (2014) o biodiesel no Brasil deve ter o valor da massa específica entre 850 e 950 kg/m³. Apesar da pouca precisão do método e da heterogeneidade das amostras, o que elevou o valor do desvio padrão, o BE_{NaOH} obtido de ORF da COAAFI tem potencial para atender às especificações ANP, principalmente se usado em *blend* (mistura) com estereis de alta massa específica.

Tabela 9 - Massa específica do BE_{NaOH} a 20 °C

Amostra	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	Média
ρ [kg/m ³]	841,25	830,65	819,10	843,60	834,30	844,65	977,95	823,60	851,40	851,83±48

Fonte: Autor.

Segundo Sanli et al. (2018), a viscosidade de um combustível aumenta com o aumento de sua cadeia de carbono. Assim o uso de etanol em substituição ao metanol, na reação de transesterificação do ORF pode dificultar a adequação desse parâmetro às normas estabelecidas. Na Tabela 10, são apresentados os resultados da viscosidade para as amostras coletadas do ORF. É possível observar uma pequena variação nos parâmetros, que pode estar associada à heterogeneidade dos ORF, à alguma conversão em éster incompleta, e/ou à calibração do instrumento, que só era usado em fluidos muito viscosos no laboratório de concreto da Unila.

Silva (2011) afirma que a principal finalidade da transesterificação do óleo vegetal consiste na redução da sua viscosidade, onde as moléculas de triglicerídeos são quebradas melhorando seu desempenho em motores. No presente estudo a viscosidade da matéria prima foi reduzida consideravelmente, alcançando um valor médio de 5,1 mm²/s, o que está na faixa de 3,0 a 6,0 mm²/s especificada pela ANP (2014).

Tabela 10 - Viscosidade cinemática do BE_{NaOH} a 40 °C

Amostra	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	Média
ν (mm ² /s)	5,94	9,03	5,31	5,93	7,06	5,92	2,56	3,04	1,08	5,10±2,46

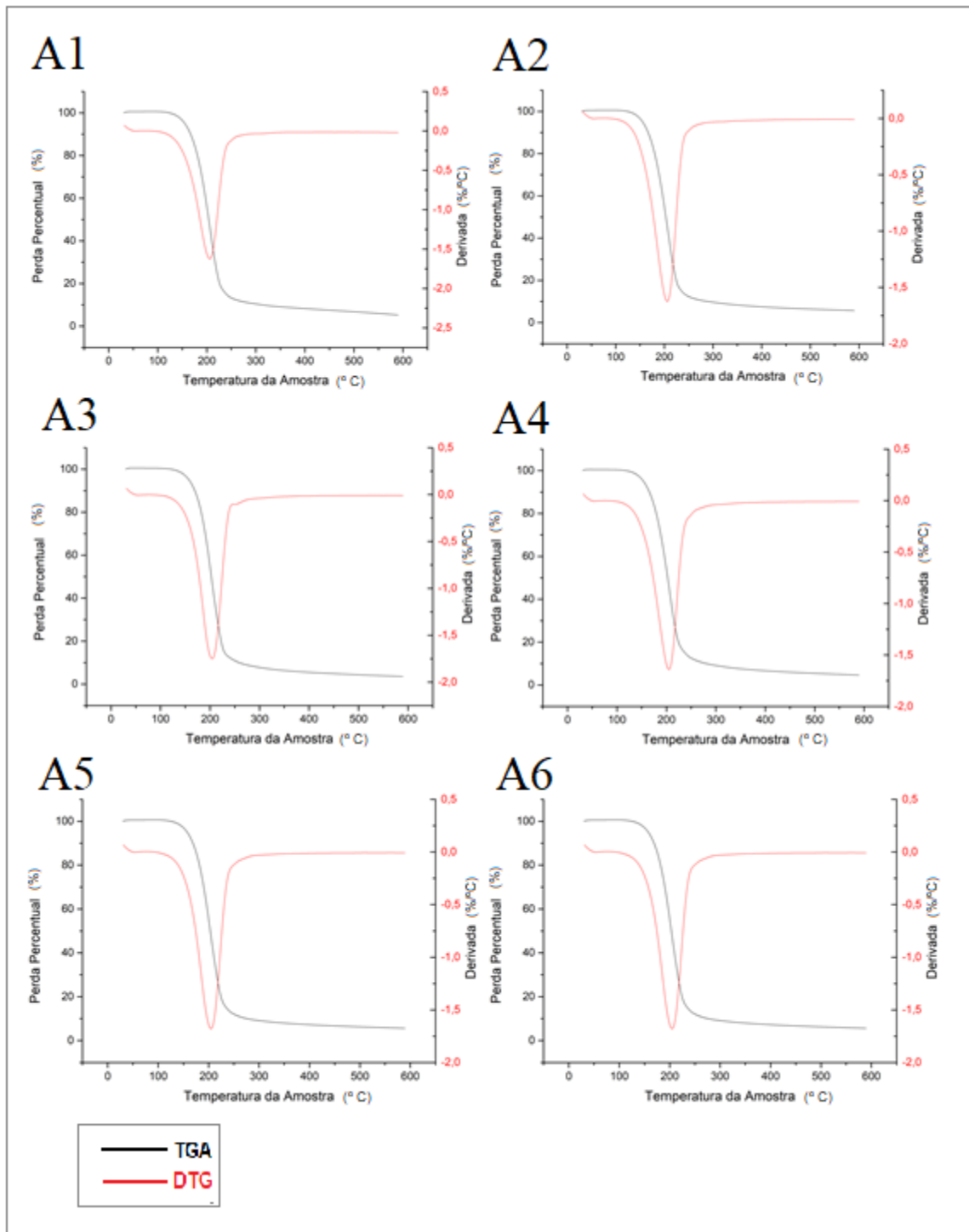
Fonte: Autor.

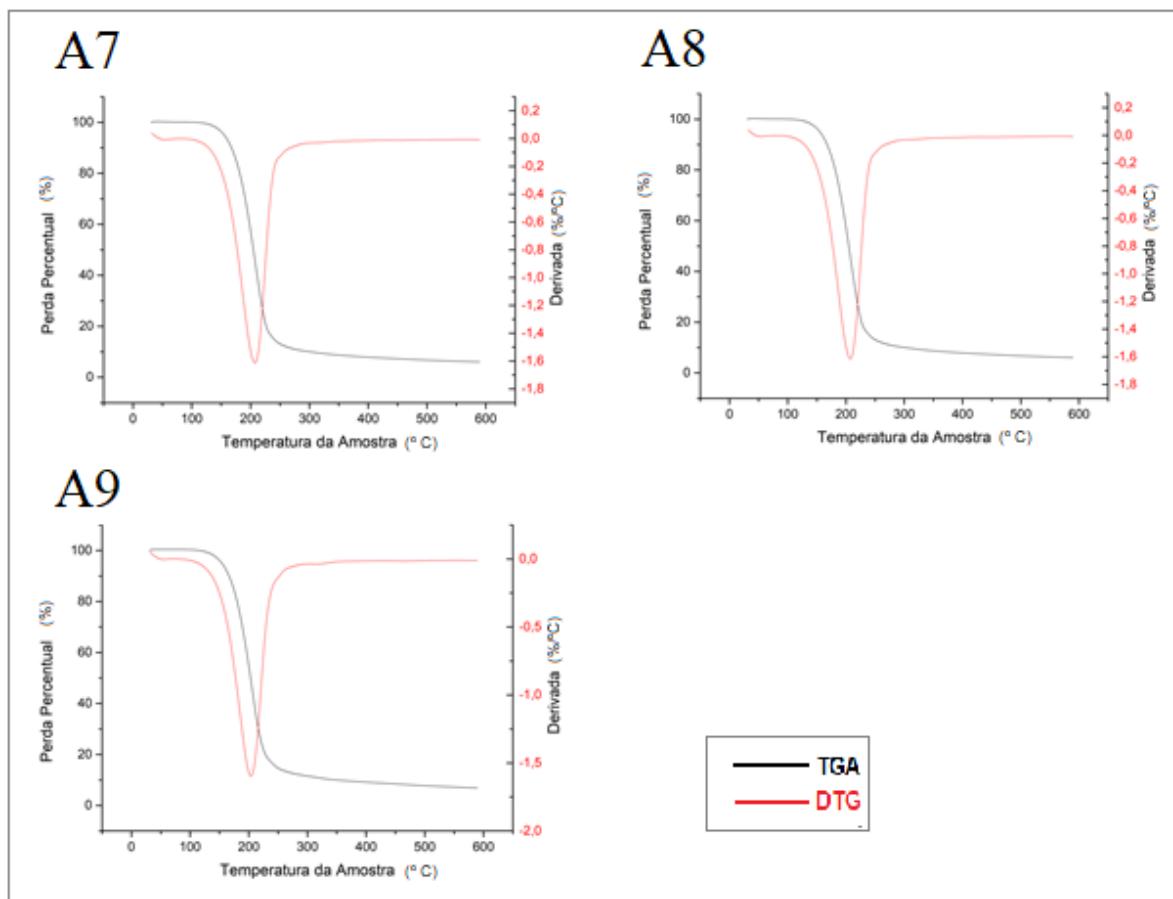
Os detalhes da obtenção do IA, da massa específica a 20 °C e da viscosidade cinemática podem ser encontrados no APÊNDICE C.

Dos ensaios termogravimétricos realizados com as amostras, foi possível obter as curvas compiladas na Figura 7. Essas análises de TGA/DTG do BE_{NaOH} apresentaram perdas de massa em uma única etapa, com a temperatura inicial de aproximadamente 160 °C, o pico em 200 °C, e com cerca de 98% de perda até 400 °C. De onde é possível inferir que a

transesterificação e a purificação do biodiesel podem ter sido completas, pois, não ocorreu o aparecimento de segundos estágios de decomposição decorrente do álcool, ácidos graxos livres, triglicerídeos, glicerina, ou alguma moléculas maiores (DANTAS, 2006; SILVA, 2011; SILVA, 2013).

Figura 7 - Análises TGA/DGA do BE_{NaOH}





Fonte: Autor.

Portanto, a partir das análises preliminares realizadas, é possível perceber o potencial energético que o ORF coletado pela COAAFI possui para produção de biodiesel etílico com hidróxido de sódio. Algumas das principais especificações do combustível obtido estão dentro das recomendáveis pela ANP (2014) como mostra o Quadro 5. Assim sendo, é possível propor um processo, baseado no processo realizado em laboratório, que poderia ser implementado pela prefeitura municipal na cooperativa para uso do combustível pelos caminhões da coleta seletiva, como já ocorre em outras unidades experimentais (FRANÇOSO, 2012). O Diagrama 1 mostra brevemente o processo proposto.

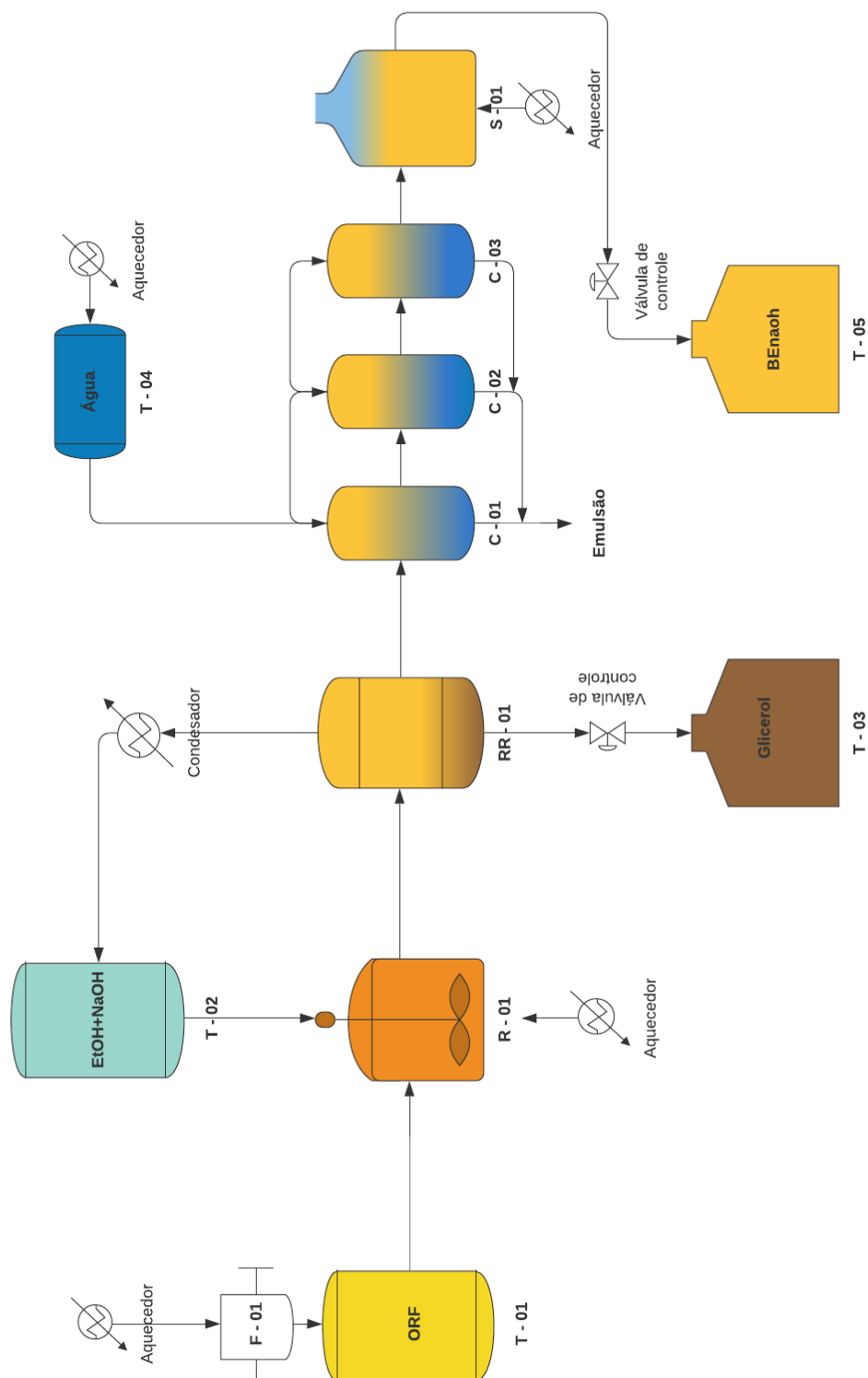
Quadro 5 - Especificações do BE_{NaOH} de ORF da COAAFI

Especificações	Valores obtidos neste estudo	Parâmetros
Massa específica a 20° C	851,83±48 kg/m ³	Entre 850 e 950 kg/m ³ (ANP, 2014).
Viscosidade cinemática a 40° C	5,1±2,46 mm ² /s	Entre 3,0 a 6,0 mm ² /s (ANP, 2014).
Índice de acidez	0,21±0,07 mgKOH/g	Max. 0,50 mgKOH/g (ANP, 2014).
Análises Termogravimétricas (TGA/DTG)	Perda de 98% de massa a baixo de 400 °C, em uma etapa a partir de 160 °C.	É um grande indicativo de conversão total em ésteres (DANTAS, 2006; SILVA, 2013).

Fonte: Autor.

Diagrama 1 - Processo de Produção de Biodiesel Etílico de Óleo Residual de Fritura

Diagrama 1 - Processo de Produção de Biodiesel Etílico de Óleo Residual de Fritura
Glenda Galo | 11 de Dez. 2019



Fonte: Autor.

Onde se identifica:

F – 01: Filtro do ORF;

T – 01: Tanque de armazenamento do ORF filtrado;

T – 02: Tanque da solução catalítica (Etanol e NaOH);

R – 01: Reator de mistura, sob aquecimento;

RR – 01: Reservatório de reação, para destilação e decantação;

T – 03: Tanque de armazenamento do glicerol residual;

T – 04: Tanque de armazenamento da água de lavagem, sob aquecimento;

C – 01, C – 02 e C – 03: Colunas para lavagem do éster obtido;

S – 01: Secador do combustível;

T – 05: Tanque para armazenamento do BE_{NaOH} .

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para este estudo foi realizado uma revisão literária em livros didáticos, dissertações, teses, e artigos atuais sobre a obtenção de biodiesel, em especial a partir de ORF com catálise homogênea básica de NaOH. Foram recolhidas amostras da matéria-prima junto a COAAFI. Realizou-se o pré-tratamento do óleo, a síntese do biodiesel, sua purificação após a reação e caracterizou-se o ORF e o BE_{NaOH} obtido, sendo esta última caracterização baseada nas normas da ANP (2014).

Apesar de uma coleta não ter apresentado resultado satisfatório e das dificuldades inerentes à reação de transesterificação com álcool etílico e NaOH, foi possível obter indícios de viabilidade técnica da reação e qualidade do combustível. Outras análises ainda precisariam ser feitas como o teor de umidade, estabilidade oxidativa e o ponto de fulgor. Mas, como estudo preliminar da matéria-prima coletada das residências de Foz do Iguaçu/PR, os resultados se mostraram adequados e aceitáveis. Algumas das principais especificações do combustível obtido estão dentro das recomendáveis pela ANP (2014) como mostra o Quadro 5 do item 4.4 (pag. 56).

Espera-se que essa pesquisa ajude a compor os estudos para a viabilização do uso de biodiesel obtido de uma forma sustentável. Se a obtenção do combustível e a combustão em sistemas móveis ou estacionárias, for controlada e eficiente é possível emitir muito menos poluentes, ocupando espaços menores e minimizando impactos locais, além de se produzir quantidades relativamente maiores de energia elétrica e/ou mecânica a fim de suprir intermitências e sazonalidades de fontes renováveis.

O desafio que temos agora como país e como profissionais de Engenharia de Energia é diversificar nossas fontes energéticas, de formas que supram intermitências entre si. Deve-se também aproximar a geração de energia de seu consumo diminuindo perdas, e faz-se necessário o aproveitamento de resíduos e rejeitos para obtenção de energia, visando manter o suprimento energético constante de forma mais sustentável.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Dimensionar uma planta piloto, com base no processo apresentado neste trabalho, e pré-selecionar seus equipamentos, para analisar a viabilidade econômica de sua instalação na cooperativa.
- Analisar os compostos orgânicos voláteis que podem ser emitidos na combustão.
- Ação de educação ambiental para conscientizar a população de que resíduo pode ser convertido em energia e de boa qualidade, desde que o descarte seja feito de forma adequada.
- Otimizar a reação usando ORF, etanol e NaOH, adaptando aquecimento solar ao processo, e minimizando o excesso de álcool.
- Analisar os demais parâmetros da ANP (2014), principalmente a estabilidade oxidativa, e estudar a aditivação do combustível para adequá-lo à nova recomendação da agência.

REFERÊNCIAS

ALVES, A. A.; PACHECO, B. T. G. **Síntese do biodiesel a partir de óleo residual através da esterificação homogênea dos ácidos graxos livres e transesterificação alcalina**. 2014. 38 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia) - Engenharia Química, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Especificação do Biodiesel**. 2014. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranp-45-2014>>. Acesso: 4 ago. 2019.

AGENCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Obrigatoriedade da aditivação do biodiesel**. 2019. Disponível em <<http://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-n-798-de-1-de-agosto-de-2019-208544998>>. Acesso em 13 de outubro de 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES TERRESTRES - ANTT. **II Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários**. 2013. Disponível em: <http://www.antt.gov.br/backend/galeria/arquivos/inventario_de_emissoes_por_veiculos_rodoviarios_2013.pdf> Acesso em: 7 set. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. Resolução RDC nº 482 de 23 de setembro de 1999. **Diário Oficial da União**: Poder Executivo, de 13 de outubro de 1999.

AGUIEIRAS, E.C.G.; OLIVEIRA, E.D.C.; CASTRO, A.M.; LANGONE, M.A.P.; FREIRE, D.M.G. Biodiesel production from *Acrocomia aculeata* acid oil by (enzyme/enzyme) hydroesterification process: Use of vegetable lipase and fermented solid as low-cost biocatalysts. **Fuel**, 135, p. 315–316, 2014

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, p. 8-13, 14 jan. 2005.

BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Análise de conjuntura dos biocombustíveis**. Brasília, DF, 2019, p.77.

BRASIL. MINISTRO DO MEIO AMBIENTE. **I Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários**. 2011. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/estruturas/182/_arquivos/inventrio_de_emisses_veiculares_182.pdf>. Acesso em: 10 out. 2019.

CONCEIÇÃO, R. C. **Estudo da avaliação térmica e oxidativa do óleo, biodiesel e de misturas biodiesel/diesel de espécies amazônicas**. 2017. 97f. Tese (Doutorado) - Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, AM, 2017.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. estudo de caso: Guaratuba, litoral Paranaense**. 2006. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Desenvolvimento de Tecnologias, Instituto de Engenharia do Paraná – Iep, Curitiba, 2007.

DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (*Zea mays L.*)**. 2006. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, PB, 2006.

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um motor-gerador**. 2010. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, SP, 2010.

DIYA'UDDEEN, B. H. et al. Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: a review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 9, n. 3, p. 164-179, May 2012.

DUARTE, P. H. **Otimização da síntese e caracterização do biodiesel metílico e etílico do óleo de licuri (*syagrus coronata*), e adição de ésteres metílicos como aditivo em blendas de biodiesel de soja**. 2018. 67 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia) - Química: Bacharelado, Universidade Federal de Uberlândia, Ituiutaba, MG, 2018.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. **Balanco Energético Nacional 2019: Relatório Síntese / Ano Base 2018**. Rio de Janeiro, RJ, 2019.

ENCINAR, J.M. ; GONZÁLEZ, J.F.; RODRÍGUEZ, A. Reinales Departamento de Ingeniería Química y Energética. *Fuel Processing Technology* 2007; 88: 513 – 522.

FILHO, S. C. S. **Aproveitamento dos óleos de fritura do município de São Paulo para obtenção de biodiesel**. 2014. 134f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

FOZ DO IGUAÇU. **Município lança quinta etapa da coleta seletiva no bairro Itaipu A**. 2019. Disponível em: <<http://pmfi.pr.gov.br/noticia/?idNoticia=43217>>. Acesso em: 9 out.2019.

FOZ DO IGUAÇU. **Mudança nos bairros**. 2018. Disponível em: <http://www.pmfi.pr.gov.br/ArquivosDB?idMidia=106581&fbclid=IwAR08v96Jl37izS8VWpf0wr4smvhtaGKELrr1QstNhsy63J8O-IIxH_Q7ykU>. Acesso em: 10 ago. 2019.

FOZ DO IGUAÇU. **Dados Socioeconômicos**. 2011. Disponível em: <<http://www.pmfi.pr.gov.br/conteudo/?idMenu=1182>>. Acesso em: 20 ago. 2019.

FRANÇOSO, L. **Convênio incentiva a produção de biodiesel a partir de óleo de cozinha**. 2012. Disponível em:< <http://g1.globo.com/sp/araraquara-regiao/noticia/2012/04/convenio-incentiva-producao-de-biodiesel-partir-de-oleo-de-cozinha.html>>. Acesso em: 13 nov. 2019.

GROBA, P. **Biocombustíveis: aliados do Brasil na transição para a energia limpa**. [2018]. Disponível em: <<https://ubrabio.com.br/2018/08/30/biocombustiveis-aliados-do-brasil-na-busca-da-transicao-para-a-energia-limpa/>>. Acesso em: 05 de nov. 2019.

GUPTA, A. R; YADAV, S. V; RATHOD, V. K. Enhancement in biodiesel production using waste cooking oil and calcium diglyceroxide as a heterogeneous catalyst in presence of ultrasound. **Fuel**, v. 158, p. 800-806, 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA - IBGE. **Cidade: Foz do Iguaçu**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 8 de out. 2019.

KIAKALAEH, A. T.; AMIN, N. A. S.; MAZAHARI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, v. 104, p. 683-710, 2013.

KNOTHE, G. et al. Manual de Biodiesel. São Paulo: Blucher, 2006. 352 p.

LEWANDOSKI, C. F. et al. Comparação dos parâmetros de qualidade e emissão de gases poluentes de biodiesel provindo de óleo de Girassol e óleo de fritura de girassol. **Acta Iguaçu**. v.6, n.5, p. 133-139, 2017.

LIRA, W. S.; CÂNDIDO, G. A. (Organizadores) [et al.]. **Gestão sustentável dos recursos naturais: uma abordagem participativa**. Campina Grande: EDUEPB, 2013. 326 p.

MATH, M.C.; IRFAN, G. Optimization of restaurant waste oil methyl ester yield. *J Sci Ind Res* 2007; 66, 772–226.

OLIVEIRA, L. B., ROSA L. P. Brazilian waste potential: energy, environmental, social and economic benefits. **Energy Policy**, v.31, p.1481–1491, 2003.

QUEIROZ, D. S. **Transesterificação de triacilglicerol de óleos de milho e de soja: análise quimiométrica do processo e propriedades físico-químicas essenciais do produto, para uso como biodiesel**. Doutorado, Programa Multi-institucional de Doutorado em Química da UFG / UFMS / UFU, Uberlândia, 2011.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Quím. Nova**, v.29, n.4, São Paulo, SP, 2006.

RODRIGUES, C. V. **Produção biotecnológica de hidrogênio a partir do glicerol, bioproduto da produção do biodiesel**. 2016. 151f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, São Paulo, 2016.

ROSSI, G. Z.; BORGES, I. R.; PEREGO, T. F.; TOLEDO, V. D. M.; FERREIRA, L. F. P. Análise técnica da produção do biodiesel a partir do óleo de fritura residual. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**. v.4, n.1, p.101-108, 2018.

SALTARIN, M. J. **Produção de biodiesel em laboratório a partir de óleo e gordura residual pela rota etílica com hidróxido de sódio**. 2013. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2013.

SANLI, H.; ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Production of Fuel Quality Ethyl Ester Biodiesel: 1. Laboratory-Scale Optimization of Waste Frying Oil Ethanolysis, 2. Pilot-Scale Production with the Optimal Reaction Conditions. **Waste and Biomass Valorization**, v.10, n.7, p. 1889–1898, 2018.

SILVA, N. L. S. **Produção de biodiesel: processo e caracterizações**. 2010. 201 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2010.

SILVA, T. A. R. **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais**. 2011. 152 f. Tese (Doutorado) - Programa Multi - Institucional de Doutorado em Química - UFG/UFMS/UFU, Uberlândia, MG, 2011.

SILVA, T. A. R. Reciclagem de óleo de fritura para produção de biodiesel: caracterização físico-química e análise termogravimétrica. **Sodebras**, v.8, n.85, p.58-62, 2013.

SOUZA, M. C. S. A.; ARMADA, C. A. S. **Sustentabilidade: Um olhar multidimensional e contemporâneo**. [E-book]. Itajaí: UNIVALI, 2018.

SOUZA, V. H. et al. Viabilidade do uso de óleos vegetais usados em frituras para a produção de biodiesel e possibilidade de uso do tema em sala de aula. **Tecno-Científica**. v2, n.1, p.27-34, [2019].

STEMPHELET, L. J. **Formulación y evaluación de un proyecto para la instalación de una planta productora de biodiesel a partir de aceite de cocina usado**. 2014. 168 f. Dissertação (Mestrado) - Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, 2014.

ZOREL, J. A. **Avaliação da fermentação de glicerol por enterobacter sp. Para a produção de hidrogênio e etanol**. 2019. 156f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, 2019.

YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; ALAM, Z.; SOPIAN, K. Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 184-193, 2013.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Aspectos observados durante as reações

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (3 ²)					
Coletas (Amostras)					
Itens observados	C1 (A1)	C2 (A4)	C3	C4 (A7)	Experimento
Óleo (g)	46,0016	46,0076	46,0016	46,007	Exp. 1
Catalisador (g)	0,3069	0,2968	0,24414	0,2678	
Álcool (g)	29,4159	29,5286	29,3657	29,6342	
Recuperação (g)	7,7867	2,5645	0	3,7562	
Glicerol (g)	11,3243	9,2401	0	8,8213	
Ester (sem lavar) (g)	41,3368	43,1759	0	44,0296	
Água adicionada (g)	29,9295	29,9295	0	29,9295	
Água retirada (g)	29,7439	35,0166	0	31,6818	
pH das lavagens	8,70 - 8,30 - 7,06	10,66 - 9,34 - 7,9	0	9,75 - 8,11 - 7,8	
Nº de lavagem	3	3	0	3	
BE _{NaOH} sem secar (g)	39,415	41,7146	0	41,5389	
BE _{NaOH} seco (g)	39,2323	41,3715	0	41,2614	
Rendimento (%)	85,28	89,92	0	89,69	
Itens observados	C1 (A2)	C2 (A5)	C3	C4 (A8)	Experimento
Óleo (g)	46,0061	46,0002	46,0203	46,0043	Exp. 2
Catalisador (g)	0,2992	0,2538	0,2451	0,2684	
Álcool (g)	29,5742	29,8568	29,3559	29,4051	
Recuperação (g)	9,0279	4,924	6,7884	4,0068	
Glicerol (g)	11,318	8,304	0	8,2291	
Ester (sem lavar) (g)	40,6185	0	0	43,7491	
Água adicionada (g)	29,9295	29,9295	0	29,9295	
Água retirada (g)	29,2666	29,1225	0	31,1154	
pH das lavagens	9,5 - 8,5 - 7,9	9,5 - 8,3 - 7,7	0	8,60 - 8,47 - 7,35	
Nº de lavagem	3	3	0	3	
BE _{NaOH} sem secar (g)	37,3942	40,4078	0	41,3696	
BE _{NaOH} seco (g)	37,2775	40,3616	0	41,1174	
Rendimento (%)	81,03	87,74	0	89,38	
Itens observados	C1 (A3)	C2 (A6)	C3	C4 (A9)	Experimento
Óleo (g)	46,0041	46,0012	0	46,0102	Exp.3
Catalisador (g)	0,3062	0,2575	0	0,2628	
Álcool (g)	29,6289	29,7328	0	29,8145	
Recuperação (g)	3,6853	6,1182	0	6,0337	
Glicerol (g)	10,1408	7,1762	0	8,3331	
Ester (sem lavar) (g)	42,3228	43,9622	0	43,4828	
Água adicionada (g)	29,9295	29,9295	0	29,9295	
Água retirada (g)	30,5355	29,7893	0	30,4582	
pH das lavagens	9,5 - 8,9 - 7,5	9,00 - 8,5 - 7,65	0	9,30 - 8,70 - 7,17	

Itens observados	C1 (A3)	C2 (A6)	C3	C4 (A9)	Exp. 3
Nº de lavagem	3	3	0	3	
BE _{NaOH} sem secar (g)	40,394	41,7399	0	41,8684	
BE _{NaOH} seco (g)	40,2515	41,4606	0	41,5051	
Rendimento (%)	87,50	90,13	0	90,21	

APÊNDICE B – Detalhamento da caracterização do ORF

Tabela 11 - Teor de ácidos graxos livres (AGL%) do ORF

Coletas	Volume do NaOH 0,1mol/L usado [mL]			V.med	Peso Pa	Fator (%maior)	Acidez AGL%
	V1	V2	V3			F.linoléico	
C1	8	12,5	11,5	10,6667	28,2	0,0280	1,0608
C2	3,5	3,5	3	3,3333	28,2	0,0280	0,3315
C3	2,7	1,7	2,1	2,1667	28,2	0,0280	0,2155
C4	5	5	4,8	4,9333	28,2	0,0280	0,4906
Média							0,52±0,37

Fonte: Autor.

Tabela 12 - Massa específica do ORF a 20 °C

Coletas	Massa [g]	Volume [mL]	ρ [g/mL]	ρ [kg/m ³]
C1	45,655	50	0,91310	913,10
C2	45,5701	50	0,91140	911,40
C3	45,6633	50	0,91327	913,27
C4	45,6183	50	0,91237	912,37
Média			0,91253	912,53±0,85

Fonte: Autor.

Tabela 13 - Viscosidade Cinemática a 40 °C

Coletas	Viscosidade dinâmica a 40 °C (mPa.s)	Massa específica (kg/m ³)	Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² /s)
C1	27,5	913,10	30,1172
C2	32,5	911,40	35,6593
C3	32,5	913,27	35,5866
C4	32,5	912,37	35,6217
Média			34,25±2,75

Fonte: Autor.

APÊNDICE C – Detalhamento da caracterização do BE_{NaOH}

Tabela 14 - Determinação do índice de acidez do BE_{NaOH}

Amostra	Massa [g]	V. KOH [ml]	P. KOH [g]	N. solução	I.A. [mgKOH/g]
A1	2,0173	0,05	56,1056	0,098	0,13628
A2	2,0073	0,1	56,1056	0,098	0,27392
A3	2,0137	0,05	56,1056	0,098	0,13652
A4	2,0074	0,1	56,1056	0,098	0,27390
A5	2,0012	0,1	56,1056	0,098	0,27475
A6	2,0165	0,05	56,1056	0,098	0,13633
A7	2,0084	0,05	56,1056	0,098	0,13688
A8	2,0212	0,1	56,1056	0,098	0,27203
A9	2,0088	0,1	56,1056	0,098	0,27371
Média					0,21±0,07

Fonte: Autor.

Tabela 15 - Massa específica do BE_{NaOH} a 20 °C

Amostra	Volume [ml]	Massa [g]	ρ [g/ml]	ρ [kg/m³]
A1	2	1,6825	0,84125	841,25
A2	2	1,6613	0,83065	830,65
A3	2	1,6382	0,81910	819,10
A4	2	1,6872	0,84360	843,60
A5	2	1,6686	0,83430	834,30
A6	2	1,6893	0,84465	844,65
A7	2	1,9559	0,97795	977,95
A8	2	1,6472	0,82360	823,60
A9	2	1,7028	0,85140	851,40
Média			0,85183	851,83±48

Fonte: Autor.

Tabela 16 - Viscosidade cinemática do BE_{NaOH} a 40 °C

Amostras	Viscosidade dinâmica a 40 °C (mPa.s)	Massa específica (Kg/m³)	Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm²/s)
A1	5	841,25	5,9435
A2	7,5	830,65	9,0291
A3	4,35	819,10	5,3107
A4	5	843,60	5,9270
A5	5,89	834,30	7,06
A6	5	844,65	5,9196
A7	2,5	977,95	2,5564
A8	2,5	823,60	3,0355
A9	0,92	851,40	1,0806
Média			5,0958±2,46

Fonte: Autor.

ANEXOS

ANEXO A – Folheto Informativo da COAAFI



GOVERNO DO MUNICÍPIO DE FOZ DO IGUAÇU
Construindo uma nova cidade
Secretaria de Meio Ambiente

ITAIPU BINACIONAL

FOZ
COLETA SELETIVA

SEU BAIRRO TEM COLETA SELETIVA
SEPARE TODOS OS TIPOS DE
MATERIAIS RECICLÁVEIS.

VEJA ALGUNS EXEMPLOS

PAPEL
FOLHAS DE CADERNO, JORNAIS, REVISTAS, PAPELÃO, FOLHETOS COMERCIAIS, PAPEL DE EMBRULHO, ENVELOPES E CARTAZES.

PLÁSTICO
EMBALAGEM DE PRODUTOS DE LIMPEZA, DE HIGIENE, DE BEBIDAS E ALIMENTOS, TUBOS, CANOS, BALDES, SACOLAS.

VIDRO
GARRAFAS, POTES DE CONSERVA, FRASCOS EM GERAL, COPOS.
IMPORTANTE: INTEIROS OU EM CACOS, OS VIDROS DEVEM SER ENROLADOS EM PAPEL OU PAPELÃO E IDENTIFICADOS EVITANDO ACIDENTES AO SEREM MANUSEADOS

METAL
ALUMÍNIOS, POTES DE PRODUTOS ALIMENTÍCIOS E OUTROS ENLATADOS, ARAMES, PANELA, PARAFUSOS E FERRO.

- Todos os materiais recicláveis devem estar sem resíduos, para evitar que insetos sejam atraídos ou causar mal cheiro.
- Plástico, papel e metal devem ser entregues ao catador na sacola da coleta seletiva.
- Os vidros devem ser separados dos demais resíduos recicláveis.
- Óleo de cozinha usado também será recolhido pelo caminhão da coleta seletiva.

O CATADOR PASSARÁ COM O CAMINHÃO DA COLETA SELETIVA EM FRENTE A SUA RESIDÊNCIA NO DIA:

SEGUNDA **TERÇA** **QUARTA** **QUINTA** **SEXTA**

MATERIAIS PERIGOSOS E MEDICAMENTOS PRECISAM SER DEVOLVIDOS NOS LOCAIS DE COMPRA.

CONTATO
SECRETARIA MUNICIPAL DE MEIO AMBIENTE
(45) 3308-2165 | (45) 3308-2163 (45) 99907-2420

Pago com recursos financeiros convênio 4500046667 PMFI e Itaipu Binacional.

Fonte: FOZ DO IGUAÇU, 2019.

ANEXO B – Especificações da ANP

Quadro 6 - Especificação do biodiesel no Brasil.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN 3675 ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	3,0 a 6,0	10441	445	EN 3104 ISO
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN 12937 ISO
Contaminação Total, máx. (13)	mg/kg	24	15995	-	EN12662 (5)
(Nota)					
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN 3679 ISO
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN 3987 ISO
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN 20846 ISO
					EN 20884 ISO
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554	-	EN 14108 (5)
			15555		EN 14109 (5)
			15553		EN 14538 (5)
			15556		EN 14538 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN 2160 ISO

Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. °C	(9)	14747	6371	EN 116	
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908 (5) -	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11) hora	6 12	-	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

(Alterado pela Resolução nº 798, de 1.8.2019 - DOU 2.8.2019 - Efeitos a partir de 1.9.2019)

Fonte: ANP, 2019.

Nota:

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

(2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

(3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.

- (4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.
- (6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.
- (8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.
- (10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.
- (11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.
- (12) A estabilidade à oxidação a 110 °C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014. (Revogada pela Resolução nº 798, de 1.8.2019 - DOU 2.8.2019 - Efeitos a partir de 1.9.2019)
- (13) Deverá ser utilizada somente a versão da norma de 1998 ou 2008 (EN 12662:1998 ou EN 12662:2008)
- (Nota)

Tabela II - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

Fonte: ANP, 2019.